

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta dell' 11 aprile 1915.*

P. BIASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Meccanica. — *Sulla teoria delle distorsioni elastiche.* Nota II  
del Socio CARLO SOMIGLIANA.

Le condizioni che abbiamo stabilite nella Nota precedente <sup>(1)</sup> per la superficie  $\sigma$  di discontinuità, erano le seguenti:

$$\begin{array}{lll} (1) & D[u] = u_{\sigma} & D[v] = v_{\sigma} & D[w] = w_{\sigma} \\ (2) & D[X_v] = 0 & D[Y_v] = 0 & D[Z_v] = 0. \end{array}$$

Esse sono sufficienti, come abbiamo visto, a determinare le discontinuità, attraverso la superficie stessa, dei sei coefficienti di deformazione  $x_x, y_y, z_z, y_x, z_x, x_y$ . Ora si può inoltre vedere che da esse sono parimenti determinate le discontinuità di tutte le nove derivate prime delle tre funzioni  $u, v, w$ ; e, se si tien conto delle equazioni d'equilibrio, cioè si suppone che in tutto il corpo le  $u, v, w$  soddisfacciano a queste equazioni, risultano parimenti determinate le discontinuità di tutte le derivate seconde di queste funzioni.

Questo risultato ha un notevole interesse. Ne deriva infatti la conseguenza che se due deformazioni regolari in tutto il corpo, eccetto che attraverso la  $\sigma$ , soddisfanno entrambe, su questa superficie, alle condizioni (1), (2), la deformazione rappresentata dalla loro differenza geometrica sarà completamente regolare in tutto il corpo. Infatti, per questa deformazione, dovranno

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, 1° sem. 1914, pag. 463.

essere nulle le discontinuità delle tre funzioni che rappresentano le componenti di spostamento e delle loro derivate prime e seconde. Nè altre singolarità potranno esistere.

Da ciò segue che se si trova una terna qualunque di funzioni  $U, V, W$  regolari, soddisfacenti alle equazioni d'equilibrio in tutto il corpo, eccetto che attraverso la superficie  $\sigma$ , sulla quale soddisfacciano alle (1), (2), il problema della determinazione della distorsione potrà essere ridotto a quello della deformazione del corpo sotto l'azione di date forze superficiali. Ponendo, infatti,

$$u = u' + U \quad v = v' + V \quad w = w' + W,$$

le nuove funzioni  $u', v', w'$  da determinarsi non dovranno avere alcuna singolarità attraverso la superficie  $\sigma$ ; e sulla rimanente superficie del corpo, dove la tensione totale deve essere nulla, dovranno soddisfare alla condizione di produrre tensioni uguali e contrarie a quelle prodotte dalla deformazione  $U, V, W$ .

Ora noi dimostreremo come sia sempre possibile di ottenere una terna di funzioni  $U, V, W$ . Il problema delle distorsioni sarà così ricondotto a quello delle deformazioni per date forze superficiali. Ciò costituisce un metodo per la risoluzione analitica del problema; ma un maggiore interesse può forse avere dal punto di vista dell'esistenza della soluzione nel problema delle distorsioni.

Difatti, dopo le ricerche di Lauricella, dei Cosserat e di Korn (<sup>1</sup>), l'esistenza della soluzione del problema della deformazione per date forze superficiali può considerarsi, almeno in via generale, come dimostrata. Il problema delle distorsioni potendosi ridurre a questo altro problema, dovrà quindi esso pure ammettere una soluzione. La quistione si potrà in tal modo considerare come risolta.

Veniamo ora alla dimostrazione della proprietà enunciata da principio.

Le formole che danno le discontinuità dei coefficienti di deformazione, colla orientazione canonica degli assi, sono

$$(3) \quad D[x_x] = \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} \quad D[y_y] = \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \quad D[x_y] = \frac{\partial u_\sigma}{\partial y} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial x}$$

$$(4) \quad D[x_z] = \alpha \quad D[y_z] = \beta \quad D[z_z] = \gamma,$$

ove  $\alpha, \beta, \gamma$  sono funzioni lineari note dei secondi membri delle prime tre equazioni. Nel caso dell'isotropia,

$$\alpha = 0 \quad \beta = 0 \quad \gamma = -\frac{\lambda}{\lambda + 2\mu} \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \right).$$

(<sup>1</sup>) Ved. particolarmente A. Korn, *Solution générale du problème d'équilibre dans la théorie de l'élasticité dans le cas où les efforts sont donnés à la surface*. Annales de la Faculté des sciences de l'Université de Toulouse, 2<sup>me</sup> sér., tom. X, année 1908.



Ora a queste equazioni, soddisfatte sulla  $\sigma$ , possiamo aggiungere le seguenti che si ottengono derivando le (1) tangenzialmente:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{ll} D \left[ \frac{\partial w}{\partial x} \right] = \frac{\partial w_{\sigma}}{\partial x} & D \left[ \frac{\partial w}{\partial y} \right] = \frac{\partial w_{\sigma}}{\partial y} \\ D \left[ \frac{\partial u}{\partial y} \right] = \frac{\partial u_{\sigma}}{\partial y} & D \left[ \frac{\partial v}{\partial x} \right] = \frac{\partial v_{\sigma}}{\partial x} \end{array} \right.$$

Le prime due equazioni (3), la terza delle (4) e queste ultime determinano le discontinuità di sette delle derivate delle funzioni  $u, v, w$ ; cioè di tutte, all'infuori di  $\frac{\partial u}{\partial z}, \frac{\partial v}{\partial z}$ . Ma dalle prime due equazioni (4), tenuto conto delle (5), si ricava

$$(6) \quad D \left[ \frac{\partial u}{\partial z} \right] = \alpha - \frac{\partial w_{\sigma}}{\partial x} \quad D \left[ \frac{\partial v}{\partial z} \right] = \beta - \frac{\partial w_{\sigma}}{\partial y}.$$

La quistione, per quanto riguarda le discontinuità delle derivate prime, è quindi risolta.

Per le derivate seconde si può subito osservare che se si suppongono note le discontinuità delle derivate prime, come lo sono infatti, di una delle funzioni, ad es. la  $u$ , le discontinuità delle cinque derivate, secondo che contengono una o nessuna derivazione rispetto a  $z$ , si possono subito ottenere con derivazioni tangenziali. Resta quindi, per la  $u$ , da cercarsi unicamente la discontinuità della  $\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$ .

Lo stesso può dirsi per le derivate delle altre due funzioni  $v, w$ . Tutto si riduce così alla ricerca delle discontinuità di  $\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}, \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}$ .

Ora, le tre equazioni dell'equilibrio sono lineari a coefficienti costanti nelle derivate seconde delle  $u, v, w$ . Da esse perciò, e dalla conoscenza delle discontinuità di tutte le rimanenti derivate seconde, potremo ricavare le discontinuità delle tre derivate seconde rispetto a  $z$ .

Nel caso dell'isotropia, le formole che determinano queste discontinuità sono le seguenti:

$$\begin{aligned} \mu D \left[ \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] &= - D \left[ \lambda \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right) + \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \right] = \\ &= - \frac{2 \lambda \mu}{\lambda + 2 \mu} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial u_{\sigma}}{\partial x} + \frac{\partial v_{\sigma}}{\partial y} \right) - \mu \left( \frac{\partial^2 u_{\sigma}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_{\sigma}}{\partial y^2} \right) \\ \mu D \left[ \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] &= - \frac{2 \lambda \mu}{\lambda + 2 \mu} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial u_{\sigma}}{\partial x} + \frac{\partial v_{\sigma}}{\partial y} \right) - \mu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \\ \mu D \left[ \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] &= - D \left[ \lambda \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) + \mu \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) \right], \end{aligned}$$

da cui

$$(\lambda + \mu) D \left[ \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] = -\lambda D \left[ \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} \right] - \mu D \left[ \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right];$$

e per le (6), tenendo conto che, nell'isotropia,  $\alpha = 0$  e  $\beta = 0$ ,

$$(\lambda + \mu) D \left[ \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] = (\lambda - \mu) \left( \frac{\partial^2 w_\sigma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_\sigma}{\partial y^2} \right).$$

## II.

La deformazione  $U, V, W$ , di cui abbiamo parlato in principio del numero precedente e che è assoggettata alle sole condizioni (1), (2) sulla superficie  $\sigma$  ed a quella di essere regolare nella rimanente parte del corpo, non è univocamente determinata. Ma per lo scopo nostro basta trovare una qualunque delle infinite deformazioni che soddisfanno a quelle condizioni.

Immaginiamo il corpo elastico indefinitamente esteso, ed in esso la superficie di discontinuità  $\sigma$ . Possiamo cercare la deformazione prodotta in un tal corpo dalle discontinuità che si hanno in  $\sigma$ , aggiungendo la condizione che all'infinito la deformazione sia evanescente: cioè, dal punto di vista fisico, la deformazione prodotta dall'infiltrazione o dalla soppressione di un leggero strato di materia lungo la superficie  $\sigma$ .

È facile il vedere che una tale deformazione è univocamente determinata, ed è data immediatamente, nel caso della isotropia, al quale d'ora innanzi ci limiteremo, dalle formole generali di rappresentazione integrale delle componenti dello spostamento elastico. Se noi infatti supponiamo in quelle formole nulle le forze di massa e superficiali, scompaiono gli integrali relativi a queste forze, ed i rimanenti integrali (qualora sieno estesi alla superficie  $\sigma$ , e per le componenti di spostamento, che in essi compaiono, si prendono le  $u_\sigma, v_\sigma, w_\sigma$ , componenti delle discontinuità) danno appunto la deformazione che soddisfa alle condizioni richieste. Questi integrali corrispondono, nelle formole della statica elastica, alla funzione potenziale di doppio strato della formola di Green; e si può effettivamente dimostrare che essi soddisfanno, oltre che alle condizioni generali, anche alle condizioni (1), (2) con un procedimento che ho indicato in un'altra occasione <sup>(1)</sup>. Tale procedimento è assai semplice; però è fondato sopra un passaggio al limite, che potrebbe dar luogo a qualche obiezione, e non mette in evidenza le proprietà delle singole parti di cui si compongono gli integrali complessivi.

<sup>(1)</sup> *Sul problema statico di Maxwell.* Memorie della R. Accademia dei Lincei, vol. VII, 1908.



Riprenderò la dimostrazione di quei risultati con un procedimento diretto, indipendente da qualunque passaggio al limite.

Consideriamo gli integrali

$$A = \int_{\sigma} u_{\sigma} \frac{\partial r}{\partial v} d\sigma, \quad B = \int_{\sigma} v_{\sigma} \frac{\partial r}{\partial v} d\sigma, \quad C = \int_{\sigma} w_{\sigma} \frac{\partial r}{\partial v} d\sigma,$$

ove  $r$  è la distanza di un punto generico  $(x, y, z)$  dello spazio dal centro dell'elemento superficiale  $d\sigma$ . Questi integrali possono essere considerati come potenziali biarmonici di doppio strato, in quanto non differiscono dai corrispondenti potenziali newtoniani se non per la sostituzione della funzione  $r$  alla  $\frac{1}{r}$ . Sia ora

$$\Omega = \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z}$$

e poniamo

$$(7) \quad 4\pi(u_1, v_1, w_1) = \alpha \frac{\partial \Omega}{\partial(x, y, z)} + A_2(A, B, C).$$

È assai facile di verificare che, per

$$\alpha = -\frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu},$$

le espressioni precedenti soddisfanno alle equazioni d'equilibrio

$$(\lambda + \mu) \frac{\partial \theta}{\partial(x, y, z)} + \mu A_2(u, v, w) = 0,$$

ove

$$\theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}.$$

Esse sono regolari in tutto lo spazio, all'infuori che nella superficie  $\sigma$ , ed all'infinito si annullano come funzioni potenziali newtoniane di doppio strato.

Per studiare le discontinuità delle espressioni (7) e delle corrispondenti componenti di deformazione e di tensione sulla superficie  $\sigma$ , mi servirò di alcuni risultati che pubblicherò prossimamente negli Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino. Da essi risulta che le derivate seconde dei potenziali biarmonici di doppio strato sono continue se contengono una sola derivazione, o nessuna, nella direzione della normale allo strato agente. Supposta l'orientazione canonica degli assi, si ha poi, per le derivate seconde rispetto alla normale,

$$D \left[ \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} \right] = 8\pi u_{\sigma} \quad D \left[ \frac{\partial^2 B}{\partial z^2} \right] = 8\pi v_{\sigma} \quad D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] = 8\pi w_{\sigma}.$$

Da ciò seguono subito le seguenti formole per le discontinuità delle  $u_1 v_1 w_1$ :

$$(8) \quad D[u_1] = 2u_\sigma \quad D[v_1] = 2v_\sigma \quad D[w_1] = 2(\alpha + 1) w_\sigma.$$

Per ottenere le discontinuità delle componenti di deformazione, conviene ricorrere alle formole che danno le discontinuità delle derivate terze dei potenziali biarmonici di doppio strato. Mediante queste formole e supponendo gli assi delle  $x$  e  $y$  tangenti nel punto che si considera alle due linee di curvatura della superficie  $\sigma$ , e indicando con  $R_1$  ed  $R_2$  i rispettivi raggi di curvatura, si trova

$$(8) \quad \begin{cases} D[x_x] = -2\alpha \frac{w_\sigma}{R_1} + 2 \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} \\ D[y_y] = -2\alpha \frac{w_\sigma}{R_2} + 2 \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \\ D[z_z] = 2\alpha \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \right) + 2\alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) w_\sigma \\ D[y_z] = -4\alpha \frac{v_\sigma}{R_2} + 2(2\alpha + 1) \frac{\partial w_\sigma}{\partial y} \\ D[z_x] = -4\alpha \frac{u_\sigma}{R_1} + 2(2\alpha + 1) \frac{\partial w_\sigma}{\partial x} \\ D[x_y] = 2 \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial y} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial x} \right) \end{cases}$$

Da queste formole risulta

$$D[x_x + y_y + z_z] = D[\theta] = 2(\alpha + 1) \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \right).$$

Le discontinuità relative ai coefficienti di tensione si ottengono mediante le formole precedenti, assai facilmente, ricordando che

$$X_x = \lambda \theta + 2\mu x_x, \quad Z_z = \mu y_z, \quad \text{ecc.}$$

Si trova, così,

$$\begin{aligned} D[X_x] &= 2(\alpha + 1) \lambda \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \right) + 2\mu \left( 2 \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} - 2\alpha \frac{w_\sigma}{R_1} \right) \\ D[Y_y] &= 2(\alpha + 1) \lambda \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \right) + 2\mu \left( 2 \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} - 2\alpha \frac{w_\sigma}{R_2} \right) \\ D[Z_z] &= [2(\alpha + 1) \lambda + 4\mu \alpha] \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \right) + 4\mu \alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) w_\sigma. \end{aligned}$$

Le tre rimanenti formole risultano senz'altro dalle ultime tre delle (8) moltiplicandole per  $\mu$ .



La deformazione, che dobbiamo costruire per risolvere la quistione proposta, risulta dalla composizione della deformazione ora considerata (7), con un'altra che ora studieremo. Poniamo

$$\begin{aligned}\varphi &= \int_{\sigma} \left( u_{\sigma} \frac{\partial a}{\partial v} + v_{\sigma} \frac{\partial b}{\partial v} + w_{\sigma} \frac{\partial c}{\partial v} \right) d\sigma \\ \psi_1 &= \int_{\sigma} \left( v_{\sigma} \frac{\partial c}{\partial v} - w_{\sigma} \frac{\partial b}{\partial v} \right) d\sigma \quad \psi_2 = \int_{\sigma} \left( w_{\sigma} \frac{\partial a}{\partial v} - u_{\sigma} \frac{\partial b}{\partial v} \right) d\sigma \\ \psi_3 &= \int_{\sigma} \left( u_{\sigma} \frac{\partial b}{\partial v} - v_{\sigma} \frac{\partial a}{\partial v} \right) d\sigma\end{aligned}$$

essendo  $a, b, c$  le coordinate del centro dell'elemento superficiale  $d\sigma$ . Queste quattro funzioni sono potenziali newtoniani. Da ciò segue che risultano soddisfatte le equazioni dell'equilibrio, ponendo

$$7_a) \quad 4\pi(u_2, v_2, w_2) = (2\alpha + 1) \text{ grad } \varphi + \text{rot } (\psi_1, \psi_2, \psi_3).$$

Supposta, al solito, l'orientazione canonica degli assi, le discontinuità di queste espressioni si determinano subito mediante le formole delle discontinuità delle derivate prime delle funzioni potenziali di superficie.

Si ha, da queste formole,

$$\begin{aligned}D \left[ \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] &= 0 & D \left[ \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right] &= 0 & D \left[ \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right] &= -4\pi w_{\sigma} \\ D \left[ \frac{\partial \psi_3}{\partial y} - \frac{\partial \psi_2}{\partial z} \right] &= -4\pi u_{\sigma} & D \left[ \frac{\partial \psi_1}{\partial z} - \frac{\partial \psi_3}{\partial x} \right] &= -4\pi v_{\sigma} \\ D \left[ \frac{\partial \psi_2}{\partial x} - \frac{\partial \psi_1}{\partial y} \right] &= 0.\end{aligned}$$

Mediante questo formole troviamo

$$D[u_2] = -u_{\sigma} \quad D[v_2] = -v_{\sigma} \quad D[w_2] = -(2\alpha + 1) w_{\sigma}.$$

Confrontando queste formole colle (8), si trova subito che la deformazione, che si ottiene componendo le due deformazioni considerate, soddisfa in superficie alle condizioni seguenti:

$$(I) \quad D[u_1 + u_2] = u_{\sigma} \quad D[v_1 + v_2] = v_{\sigma} \quad D[w_1 + w_2] = w_{\sigma};$$

cioè precisamente alle condizioni (1), a cui doveva soddisfare la deformazione richiesta.

Il calcolo delle discontinuità delle componenti di deformazione richiede la conoscenza delle discontinuità delle derivate seconde delle funzioni potenziali di superficie. Queste discontinuità sono note (vedi: Poincaré, *Théorie du potentiel newtonien*, chap. VI); e le formole che si ottengono nel caso

nostro, sempre nell'ipotesi di un orientamento canonico degli assi, sono le seguenti per le componenti di deformazione relative a  $u_z, v_z, w_z$ :

$$\begin{aligned} D[x_x] &= 2\alpha \frac{w_\sigma}{R_1} - \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} \\ D[y_y] &= 2\alpha \frac{w_\sigma}{R_2} - \frac{\partial w_\sigma}{\partial y} \\ D[z_z] &= -2\alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) w_\sigma + \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \right) \\ D[y_z] &= 4\alpha \frac{v}{R_2} - 2(2\alpha + 1) \frac{\partial w_\sigma}{\partial y} \\ D[z_x] &= 4\alpha \frac{u}{R_1} - 2(2\alpha + 1) \frac{\partial w_\sigma}{\partial x} \\ D[x_y] &= - \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \right), \end{aligned}$$

da cui segue

$$D[\theta] = 0.$$

Da queste formole e dalle (8) possiamo dedurre le discontinuità delle componenti di deformazione relative alla deformazione che risulta dalla composizione  $u_1 + u_2, v_1 + v_2, w_1 + w_2$ . Si trova, in questo caso,

$$\begin{aligned} D[x_x] &= \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} & D[y_z] &= 0 \\ D[y_y] &= \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} & D[z_x] &= 0 \\ D[z_z] &= (2\alpha + 1) \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \right) & D[x_y] &= \frac{\partial u_\sigma}{\partial y} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial x}, \end{aligned}$$

e quindi

$$D[\theta] = 2(\alpha + 1) \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \right).$$

Da queste formole risulta subito, per le componenti di tensione relative ad un elemento superficiale appartenente alla superficie  $\sigma$ ,

$$D[X_z] = 0 \quad D[Z_z] = 0$$

(II)

$$D[Z_z] = [2\lambda(\alpha + 1) + 2\mu(2\alpha + 1)] \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \right) = 0,$$

ricordando il valore della costante  $\alpha$ .



Resta così dimostrato che le componenti di tensione relative ad elementi superficiali di  $\sigma$  sono continue nell'attraversare questa superficie: o, in altri termini, che questi elementi non sono soggetti ad alcuna tensione risultante dalla deformazione del corpo. È questo appunto il significato delle condizioni (2), le quali così risultano soddisfatte per la deformazione  $u_1 + u_2$ ,  $v_1 + v_2$ ,  $w_1 + w_2$ .

Possiamo poi osservare che le deformazioni (7) ( $7_a$ ) si annullano entrambe all'infinito, come si annullano le ordinarie funzioni potenziali, nè hanno altra singolarità all'infuori di quelle indicate per la superficie  $\sigma$ .

Dobbiamo quindi concludere che la deformazione rappresentata dalla composizione di queste due deformazioni, soddisfacendo alle condizioni (I) (II) sopra  $\sigma$ , rappresenta la deformazione di un mezzo elastico indefinito prodotta in esso dalla infiltrazione o dalla soppressione di un sottile strato di materia che è determinata dalle discontinuità  $u_\sigma$ ,  $v_\sigma$ ,  $w_\sigma$ .

Mediante questa deformazione, per quanto abbiamo visto da principio, qualunque problema di distorsione, relativo ad una superficie di discontinuità  $\sigma$ , può essere ricondotto ad un problema di deformazione per forze date in superficie, salvo quelle limitazioni relative al bordo del taglio, quando questo è interno al corpo, di cui abbiamo parlato nella Nota I.

Per quanto concerne le altre tre componenti di tensione della deformazione considerata, dalle formole precedenti deduciamo subito

$$D[X_\alpha] = 2\lambda(\alpha + 1) \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \right) + 2\mu \frac{\partial u_\sigma}{\partial x}$$

$$D[Z_y] = 2\lambda(\alpha + 1) \left( \frac{\partial u_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} \right) + 2\mu \frac{\partial v_\sigma}{\partial y}$$

$$D[X_y] = \frac{\partial u_\sigma}{\partial y} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial x}.$$

Esse sono quindi in generale discontinue; ma risultano continue quando le componenti delle discontinuità soddisfacciano alle condizioni

$$\frac{\partial u_\sigma}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial v_\sigma}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial u_\sigma}{\partial y} + \frac{\partial v_\sigma}{\partial x} = 0.$$

E questa conclusione è perfettamente conforme alla proprietà generale che abbiamo dimostrato in principio della Nota precedente, quando abbiamo stabilite le condizioni perchè una distorsione soddisfacesse alla definizione di Weingarten, cioè avesse continue, lungo la superficie di discontinuità, tutte le sei componenti di tensione.

Ci sembra pertanto che, mediante le considerazioni che precedono, i principî della teoria delle distorsioni elastiche vengano ad assumere un

assetto generale e definitivo; e che le ricerche del Volterra, il quale ha così felicemente creata questa teoria, ne risultino meglio collegate sotto ogni rapporto colla teoria generale dell'elasticità.

### III.

Ci resta però ancora da rispondere ad un'obiezione che può essere sollevata circa alcune deduzioni delle quali abbiamo fatto uso.

Data una relazione della forma

$$f_v - f_{v'} = g$$

che definisca le discontinuità di una funzione  $f$  lungo una superficie  $\sigma$ , noi abbiamo fatto uso delle relazioni che si deducono da questa, derivando tangenzialmente alla superficie stessa. Ora, ammessa la regolarità delle funzioni  $f_v, f_{v'}, g$ , non vi è alcun dubbio che, insieme alla relazione precedente, debbano sussistere tutte quelle che se ne deducono con derivazioni tangenziali, finchè queste sono possibili. Ma non si può parimenti essere sicuri che queste relazioni rappresentino le discontinuità delle corrispondenti derivate della funzione  $f$ ; poichè può darsi che le derivate calcolate sulla superficie  $\sigma$  non coincidano col limite delle derivate, calcolate fuori di  $\sigma$ , quando ci avviciniamo indefinitamente a questa superficie. Tuttavia in molti casi questa coincidenza effettivamente si verifica <sup>(1)</sup>.

Non sarebbe facile discutere direttamente nel nostro caso intorno alla validità dei procedimenti seguiti. Però possiamo far vedere che i risultati, a cui siamo arrivati, possono essere stabiliti anche all'infuori di quei procedimenti di derivazione. Non considereremo il problema elastico, ma ci limiteremo al corrispondente problema della teoria del potenziale che abbiamo considerato alla fine della Nota I. Le difficoltà, ed il modo di superarle, sono sostanzialmente identiche nei due casi; formalmente la quistione si presenta assai più semplice nel caso del potenziale.

Il problema considerato era quello di determinare una funzione armonica regolare  $V$  in uno spazio  $S$  limitato da una superficie  $s$  e da un taglio interno  $\sigma$ , colla condizione che fosse

$$1^\circ \text{ sulla superficie } s: \frac{\partial V}{\partial n} = 0;$$

<sup>(1)</sup> Ad esempio le equazioni che si deducono dalla relazione che determina le discontinuità di un potenziale di doppio strato

$$W_v - W_{v'} = 4\pi g, \quad W = \int_{\sigma} g \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} d\sigma,$$

derivando tangenzialmente

$$\frac{\partial W_v}{\partial x} - \frac{\partial W_{v'}}{\partial x} = 4\pi \frac{\partial g}{\partial x}, \quad \frac{\partial W_v}{\partial y} - \frac{\partial W_{v'}}{\partial y} = 4\pi \frac{\partial g}{\partial y},$$

danno effettivamente le discontinuità delle derivate tangenziali  $\frac{\partial W}{\partial x}, \frac{\partial W}{\partial y}$  del potenziale di doppio strato (Cfr. Poincaré, *Théorie du potentiel newtonien*).



2° sulla superficie  $\sigma$ :  $V_v - V_{v'} = g$ ,  $\frac{\partial V}{\partial v} + \frac{\partial V}{\partial v'} = 0$ ,

ove  $g$  era una funzione data dei punti di  $\sigma$ .

Per la validità della relazione

$$\int_S A_1 V dS = - \int (V_v - V_{v'}) \frac{\partial V}{\partial v} d\sigma = - \int g \frac{\partial V}{\partial v} d\sigma$$

da cui deriva l'unicità della soluzione del problema proposto, basta che le derivate seconde di  $V$  in  $S$  esistano e siano integrabili.

Per determinare la  $V$  conviene porre

$$V = U + W \quad \text{ove} \quad W = \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} g \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial v} d\sigma$$

supponendo che  $g$  soddisfaccia a quelle condizioni, indicate nella Nota I, affinchè non si presentino, per le derivate di  $W$ , degli infiniti sul contorno di  $\sigma$ .

Le condizioni a cui deve soddisfare la  $U$ , a cagione delle relazioni verificate sopra  $\sigma$  dalla  $W$ :

$$W_v - W_{v'} = g \quad \frac{\partial W}{\partial v} + \frac{\partial W}{\partial v'} = 0,$$

sono allora

$$U_v - U_{v'} = 0 \quad \frac{\partial U_v}{\partial v} + \frac{\partial U_{v'}}{\partial v'} = 0$$

mentre la condizione sopra  $s$

$$\frac{\partial V}{\partial n} = 0,$$

ci dà

$$\frac{\partial U}{\partial n} = - \frac{\partial W}{\partial n}.$$

Inoltre la  $U$  dovrà essere armonica. Da queste condizioni è facile dedurre che la  $U$  dovrà essere regolare insieme alle sue derivate, quando si attraversa la superficie  $\sigma$ .

Considerando infatti lo spazio  $S$  come limitato, oltre che dalla superficie  $s$ , dalle due faccie del taglio  $\sigma$ , e rappresentando  $U$  colla formola di Green, troviamo

$$\begin{aligned} U = \frac{1}{4\pi} \int_s \left( U \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n} - \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial n} \right) ds + \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} (U_v - U_{v'}) \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial v} d\sigma + \\ + \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} \left( \frac{\partial U}{\partial v} + \frac{\partial U}{\partial v'} \right) \frac{d\sigma}{r} \end{aligned}$$

ossia per le condizioni a cui soddisfa  $U$  sopra  $\sigma$

$$U = \frac{1}{4\pi} \int_s \left( U \frac{\partial}{\partial n} - \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial n} \right) ds.$$

Ora questo integrale non ha alcun rapporto con la superficie  $\sigma$  e quindi la  $U$  non avrà alcuna singolarità sopra questa superficie.

Possiamo quindi concludere che la  $U$  non ha nello spazio  $S$  alcuna singolarità, e perciò la determinazione di essa è ridotta a quella di una funzione armonica regolare, di cui sono dati i valori della derivata normale sulla superficie, che limita il campo.

Questa funzione, come è ben noto, esiste in generale, e quindi, si può concludere, esiste anche la  $V$ . Inoltre, poichè la funzione  $V$  è univocamente determinata dalle condizioni poste, ne viene di conseguenza che sopra la superficie  $\sigma$  risultano pure completamente determinate le discontinuità di tutte le sue derivate di qualsiasi ordine.

L'esistenza nella statica elastica di formole analoghe a quella di Green permette di trasportare immediatamente le considerazioni precedenti nei problemi della teoria delle distorsioni, che abbiamo precedentemente studiato.

**Meccanica.** — *Una proprietà di simmetria delle traiettorie dinamiche spiccate da due punti.* Nota del Socio T. LEVI-CIVITA.

Il sig. R. Straubel rilevò, pochi anni or sono, una notevole relazione di reciprocità, concernente i pennelli elementari di raggi emessi da due centri luminosi di un mezzo qualsiasi <sup>(1)</sup> (comunque eterogeneo, ma isotropo). Questa relazione dà luogo a interessanti applicazioni fotometriche e diottriche, indicate dallo stesso Straubel, e ricorre nei fondamenti della teoria dell'irraggiamento, secondo il metodo integrale di Hilbert <sup>(2)</sup>.

Mi propongo di far vedere, sfruttando in generale le caratteristiche dell'azione hamiltoniana <sup>(3)</sup>, che il risultato in questione rientra come caso

<sup>(1)</sup> *Ueber einen allgemeinen Satz der geometrischen Optik und einige Anwendungen*, Phys. Zeitschrift, IV, 1903, pp. 114-117. Il sig. A. Gleichen ne ha dato poco dopo [ibidem, 226-227] una dimostrazione di carattere elementare, considerando un numero finito di mezzi omogenei, e valutando l'influenza delle successive rifrazioni.

<sup>(2)</sup> *Begründung der elementaren Strahlungstheorie*, Nachr. der Kgl. Ges. der Wiss. zu Göttingen, 1912, pp. 1-17; riprodotto in Phys. Zeitschrift, XIII, 1912, pp. 1056-1064; e in Jahresbericht der Deutschen Math. Vereinigung, XXII, 1913, pp. 1-20.

<sup>(3)</sup> Nella forma che meglio si presta alle applicazioni ottiche, quale emerge ad es. dal *Treatise on natural philosophy* di Kelvin e Tait, part I [Cambridge, University Press, 1896], pp. 347-358. A pag. 358, sotto il titolo *Application to common optics*, si trova accennato con espressivo commento un caso particolare del teorema di Straubel.



particolare in una proprietà di simmetria dei fasci conservativi di traiettorie dinamiche, il che è quanto dire delle geodetiche di un arbitrario  $ds^2$ . Nella relativa metrica la proposizione generale appare anche più semplice dei suoi corollari ottici. Ne illustrerò uno a titolo d'esempio, ricavando sotto forma esplicita l'estensione della formula di Straubel ai mezzi anisotropi.

1. *Generalità — Enunciato del teorema.* — Sia O un punto di una varietà  $V_n$  a  $n$  dimensioni, definita metricamente dal quadrato del suo elemento lineare

$$(1) \quad ds^2 = \sum_{i,k}^n a_{ik} dx_i dx_k.$$

Consideriamo una geodetica G passante per O e un circostante pennello elementare (di geodetiche, spiccate tutte da O). Sia  $l$  la lunghezza dell'arco contato su ogni geodetica del pennello, a partire da O. Le ipersuperficie (ipersfere geodetiche di centro O e raggio  $l$ )  $l = \text{cost}$  tagliano ortogonalmente <sup>(1)</sup> il pennello in campi  $d\omega$  ad  $n - 1$  dimensioni. Fissiamo una di queste ipersfere di raggio generico  $l$ , e sia O' il punto di G che ad essa appartiene.

Il rapporto

$$d\Omega_l = \frac{d\omega}{l^{n-1}}$$

si può considerare come ampiezza angolare del pennello, misurata alla distanza  $l$ . Negli spazi euclidei,  $d\Omega_l$  è indipendente da  $l$  ( $=$  per es. al  $d\omega$  dell'ipersfera di raggio 1) e si può identificare coll'angolo solido del pennello nel suo vertice O, cioè con

$$d\Omega = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{d\omega}{l^{n-1}}.$$

In uno spazio di natura qualunque,  $d\Omega_l$  varia, in generale, con  $l$ , e così il rapporto

$$\frac{d\Omega_l}{d\Omega} = J(O, O'),$$

che misura manifestamente l'*ingrandimento* (angolare) in O' d'un pennello elementare di geodetiche, spiccate da O verso O'.

Ciò posto, si consideri invece un pennello spiccato da O' verso O, e il relativo ingrandimento angolare, in O,  $J(O', O)$ . L'annunciata relazione di simmetria è espressa dalla formula

$$J(O, O') = J(O', O).$$

<sup>(1)</sup> Cfr., per es., Bianchi, *Lezioni di geometria differenziale*, vol. I [Pisa, Spoerri, 1902], pp. 336-338.

2. La distanza geodetica  $W(P, P')$  va riguardata come una funzione simmetrica dei due punti  $P, P'$ , regolare, finchè questi rimangono distinti, entro una regione convenientemente limitata della varietà  $V_n$ . Essa coincide notoriamente coll'azione hamiltoniana di un sistema libero da forze, la cui energia cinetica abbia per espressione  $\frac{1}{2} \frac{ds^2}{dt^2}$  e si conservi  $= \frac{1}{2}$  durante tutto il moto. Giova rammentarne, per quanto verrà in uso qui appresso, il comportamento differenziale caratteristico.

Fissiamo, all'uopo, una geodetica generica, indicando con  $\dot{x}_i$  le derivate delle coordinate  $x_i$  rispetto all'arco della stessa geodetica, e introduciamo le *coniugate* o *momenti cinetici*

$$(2) \quad p_i = \sum_k^n a_{ik} \dot{x}_k.$$

atte, al pari delle  $\dot{x}_i$ , a caratterizzare la direzione della geodetica in un suo punto qualsiasi <sup>(1)</sup>. L'identità

$$(3) \quad \sum_{ik}^n a_{ik} \dot{x}_i \dot{x}_k = 1,$$

cui, per loro definizione, soddisfanno le  $\dot{x}_i$ , implica tra le  $p$  la relazione quadratica reciproca

$$(3') \quad \sum_{ik}^n a^{(ik)} p_i p_k = 1$$

( $a^{(ik)}$  complementi algebrici delle  $a_{ik}$  nel determinante da esse costituito, divisi per il determinante stesso).

Riferiamoci in particolare alla geodetica congiungente  $P$  con  $P'$ . Siano  $x_i, x'_i$  le coordinate di questi due punti;  $p_i, p'_i$  i valori che in essi assumono i momenti, convenendo che essi corrispondano, in entrambi i casi, alla direzione della geodetica che è rivolta *verso l'esterno dell'arco*  $PP'$ .

Per arbitrari spostamenti infinitesimi di questi due punti, cioè per arbitrari incrementi  $dx_i, dx'_i$  delle loro coordinate, sussiste l'identità

$$(4) \quad dW = \sum_i^n p_i dx_i + \sum_i^n p'_i dx'_i \quad (2),$$

<sup>(1)</sup> È manifesto che le  $p_i$  non differiscono dalle  $\lambda_i$  di Ricci, cioè dal sistema coordinato covariante della geodetica in questione.

<sup>(2)</sup> Non si dimentichi la convenzione fatta circa i versi positivi in  $P$  e in  $P'$ . Di solito si presenta la (4) sotto la forma (emisimmetrica rispetto ai due punti  $P, P'$ )

$$dW = \sum_i^n p'_i dx'_i - \sum_i^n p_i dx_i,$$

ma allora si intende che le  $p$  e le  $p'$  si riferiscano ad uno stesso verso di percorrenza (da  $P$  verso  $P'$ ).



la quale mostra che le  $p_i, p'_i$  coincidono ordinatamente con  $\frac{\partial W}{\partial x_i}, \frac{\partial W}{\partial x'_i}$ .

3. *Piccoli intorno di variabilità per P e P' - Specificazioni del sistema di riferimento.* — Immaginiamo, ormai, che P rimanga nell'immediata prossimità di un assegnato punto O, e P' in prossimità di un altro punto O' distinto da O.

Siano  $x_i^{(0)}$  e  $x'_i{}^{(0)}$  le coordinate di O e di O', e si ponga

$$(5) \quad \begin{cases} x_i = x_i^{(0)} + \xi_i, \\ x'_i = x'_i{}^{(0)} + \xi'_i. \end{cases}$$

Si designi poi con G la geodetica passante per O, O', e si noti che (previa opportuna trasformazione delle coordinate generali  $x_i$ ) è sempre lecito ritenere:

a) che, nei due punti O, O', i valori numerici dei coefficienti  $a_{ik}$  del quadrato dell'elemento lineare, e con essi i loro reciproci  $a^{(ik)}$ , si riducono ad  $\varepsilon_{ik}$  (cioè zero per  $i \neq k$ , e 1 per  $i = k$ );

b) che le  $\dot{x}_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n-1$ ) relative alla G sono nulle in O ed in O', avendosi ulteriormente [in causa della (3), che si riduce a  $\sum_{i=1}^n \dot{x}_i^2 = 1$ ]  $\dot{x}_n = 1$ , o addirittura (fissando convenientemente i versi)  $\dot{x}_n = 1$ .

Dalle (2), e da a) e b) segue che i momenti della G in O ed O' valgono rispettivamente

$$(6) \quad \begin{cases} p_i = 0, & p'_i = 0 & (i = 1, 2, \dots, n-1), \\ p_n = 1, & p'_n = 1. \end{cases}$$

Avuto riguardo alle (4) e (5), lo sviluppo di  $W(P, P')$  nell'intorno di O, O' (fino al secondo ordine inclusivo) si presenta sotto la forma

$$(7) \quad W(P, P') = l + \xi_n + \xi'_n + \Xi_2 + \Xi'_2 + \sum_{i,k}^n \frac{\partial^2 W}{\partial x_i \partial x'_k} \xi_i \xi'_k,$$

dove  $l$  sta per la distanza geodetica  $W(O, O')$ , e  $\Xi_2, \Xi'_2$  designano forme quadratiche degli argomenti  $\xi$  e  $\xi'$  rispettivamente: ben si intende che i coefficienti  $\frac{\partial^2 W}{\partial x_i \partial x'_k}$  della forma bilineare vanno (come le altre derivate di  $W$ ) riferiti alla coppia O, O'.

Per derivazione rispetto a  $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$  (o, ciò che è lo stesso,  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{n-1}$ ), si ha, in base alla (7) (e a meno di termini d'ordine superiore al primo),

$$(8) \quad p_i = \Xi_1 + \sum_{k=1}^n \frac{\partial^2 W}{\partial x_i \partial x'_k} \xi'_k \quad (i = 1, 2, \dots, n-1),$$

e, in modo analogo,

$$(9) \quad p'_i = \Xi'_i + \sum_{k=1}^n \frac{\partial^2 W}{\partial x'_i \partial x_k} \xi_k \quad (i = 1, 2, \dots, n-1)$$

con ovvio significato di  $\Xi_1, \Xi'_1$  (forme lineari, delle  $\xi$  la prima, delle  $\xi'$  la seconda).

Dacchè, in O e in O',  $a^{(ik)} = \varepsilon_{ik}$ , la (3') porge  $\sum_{i=1}^n p_i^2 = 1$ ,  $\sum_{i=1}^n p_i'^2 = 1$ . Perciò, a meno di termini di second'ordine,  $p_n$  e  $p'_n$  seguitano ad avere il valore 1 (che ad essi spetta, sulla G, in O e, rispettivamente, in O').

4. *Pennello elementare di centro O — Ampiezza angolare misurata in prossimità di O', e all'origine.* — Per le geodetiche (prossime a G) spiccate da O, le  $\xi$  vanno poste eguali a zero. La  $W(O, P')$ , limitata ai termini di primo ordine, si riduce a

$$l + \xi'_n.$$

e, nello stesso ordine di approssimazione, l'ipersfera geodetica di centro O

$$W(O, P') = l$$

si confonde coll'iperpiano passante per O'

$$\xi'_n = 0.$$

Sia  $d\omega$  un campo elementare di questo iperpiano circostante ad O', e si consideri il pennello di geodetiche che proiettano  $d\omega$  da O.

L'ampiezza angolare di questo pennello, misurata alla distanza  $l$ , vale manifestamente

$$d\Omega_l = \frac{d\omega}{l^{n-1}}.$$

In partenza (intendo dire nel vertice O), queste geodetiche hanno dei momenti  $p_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n-1$ ), definiti dalle (8), in cui si sieno poste le  $\xi$  e la  $\xi'_n$  eguali a zero: ossia

$$p_i = \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial^2 W}{\partial x_i \partial x'_k} \xi'_k \quad (i = 1, 2, \dots, n-1);$$

mentre, sempre a meno di termini del secondo ordine (nelle  $\xi'$ ),  $p_n = 1$ .

D'altra parte, a norma delle (2), ed  $\alpha$ ), le  $p_i$  coincidono in O colle  $\dot{x}_i$ . Ne consegue che, sopra una generica geodetica del pennello, alla distanza elementare  $\lambda$  da O, le coordinate  $x_i$  si trovano incrementate di  $p_i \lambda$ . Si ha così, confrontando colle (5),

$$(10) \quad \xi_i = \lambda \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial^2 W}{\partial x_i \partial x'_k} \xi'_k,$$

$$(11) \quad \xi_n = \lambda.$$



Quest'ultima mostra che l'ipersfera di centro  $O$  e raggio  $\lambda$  si confonde, nell'intorno considerato, coll'iperpiano  $\xi_n = \lambda$ . La (10) stabilisce così una corrispondenza omografica fra i due iperpiani  $\xi'_n = 0$  e  $\xi_n = \lambda$ , corrispondendosi le intersezioni con una medesima geodetica del pennello. Fra due elementi omologhi  $d\omega$  e  $d\omega_\lambda$  di questi due iperpiani passa, a norma della (10), la relazione

$$(12) \quad d\omega_\lambda = \lambda^{n-1} |A| d\omega,$$

rappresentando  $A$  il determinante dei coefficienti  $\frac{\partial^2 W}{\partial x_i \partial x'_k}$  (certo diverso da zero entro il campo di regolarità, cui si suppone di riferirsi).

Angolo solido all'origine del nostro pennello (proiettante  $d\omega$  da  $O$ ) è manifestamente il rapporto

$$d\Omega = \frac{d\omega_\lambda}{\lambda^{n-1}},$$

che si confonde, nell'adottato ordine di approssimazione, con  $\lim_{l=0} \frac{d\omega_l}{l^{n-1}}$ .

5. *Ingrandimento in  $O'$  — Teorema di reciprocità.* — Ingrandimento in  $O'$  del nostro pennello di centro  $O$  sarà da dirsi il rapporto  $J(O, O')$  delle due ampiezze angolari  $d\Omega_l$  e  $d\Omega$ , ossia

$$J(O, O') = \frac{d\Omega_l}{d\Omega} = \frac{d\omega}{l^{n-1}} : \frac{d\omega_\lambda}{\lambda^{n-1}}.$$

La (12) ce ne fornisce l'espressione

$$J(O, O') = \frac{1}{l^{n-1} |A|}.$$

Se si nota che  $W(O, O')$  è, per sua definizione, simmetrica rispetto ai due punti da cui dipende, e che simmetriche sono altresì le particolarizzazioni di coordinate  $a$ ) e  $b$ ), di cui ci siamo valse per semplificare le formule, senz'altro risulta che il determinante  $A$  rimane invariato, al pari di  $l = W(O, O')$ , quando si scambino  $O$  ed  $O'$ . Di qua la relazione

$$J(O, O') = J(O', O),$$

che esprime, si può dire, la reversibilità dei pennelli geodetici rispetto all'ingrandimento angolare.

6. *Applicazione ottica ai mezzi anisotropi.* — In un punto generico  $P$  di un mezzo birifrangente, siano (per la specie di raggi che si dovranno considerare)  $n_1, n_2, n_3$  gli indici di rifrazione nelle direzioni degli assi ottici  $x, y, z$ . In base al principio di Fermat, i raggi luminosi entro un mezzo siffatto coincidono colle geodetiche del

$$(13) \quad ds^2 = n_1^2 dx^2 + n_2^2 dy^2 + n_3^2 dz^2.$$

Sia  $S$  la varietà a tre dimensioni caratterizzata metricamente da un tale  $ds^2$ , e  $S^*$  lo spazio ordinario, sede del fenomeno ottico. Queste due varietà, definite entrambe metricamente, sono poste in corrispondenza biunivoca dalla varietà analitica  $(x, y, z)$ .

Detta  $ds^*$  la distanza elementare euclidea fra due punti vicinissimi  $(x, y, z)$  e  $(x + dx, y + dy, z + dz)$ , e

$$\alpha = \frac{dx}{ds^*} \quad , \quad \beta = \frac{dy}{ds^*} \quad , \quad \gamma = \frac{dz}{ds^*}$$

i coseni direttori dell'arco che li congiunge, dalla (13) si ha

$$(14) \quad \frac{ds}{ds^*} = \sqrt{n_1^2 \alpha^2 + n_2^2 \beta^2 + n_3^2 \gamma^2} \quad ,$$

il radicale andando preso in valore assoluto.

Consideriamo ancora un intorno a tre dimensioni di  $(x, y, z)$ , e i relativi elementi di volume  $dS$  e  $dS^*$ , nella metrica (13) e nell'ordinaria. Avremo

$$(15) \quad \frac{dS}{dS^*} = n_1 n_2 n_3 \quad .$$

Consideriamo infine l'elemento superficiale normale alla direzione  $(\alpha, \beta, \gamma)$ , cui compete la misura euclidea  $d\sigma^* = \frac{dS^*}{ds^*}$ . Sarà  $d\sigma = \frac{dS}{ds}$  la sua misura nella metrica (13), con che le (14) e (15) danno

$$(16) \quad \frac{d\sigma}{d\sigma^*} = \frac{n_1 n_2 n_3}{\sqrt{n_1^2 \alpha^2 + n_2^2 \beta^2 + n_3^2 \gamma^2}} \quad .$$

Mediante queste formule possiamo riportare allo spazio euclideo del mezzo ambiente le ampiezze angolari  $d\Omega$  e  $d\Omega_i$ , definite al n. 4, con referenza ad un generico  $ds^2$  e alle sue geodetiche [nel caso attuale, il  $ds^2$  (13) a tre dimensioni, e i raggi luminosi].

Occupiamoci dapprima dell'angolo solido all'origine

$$d\Omega = \frac{d\omega_\lambda}{\lambda^2} \quad .$$

La misura di quest'angolo, nello spazio fisico, è, con manifesto significato dei simboli,

$$d\Omega^* = \frac{d\omega_\lambda^*}{\lambda^{*2}} \quad .$$

Per divisione, si ha

$$\frac{d\Omega}{d\Omega^*} = \frac{d\omega_\lambda}{d\omega_\lambda^*} \left( \frac{\lambda^*}{\lambda} \right)^2,$$

donde, tenendo presente che  $\lambda, \lambda^*$  vanno trattate come misure di uno stesso arco elementare, e applicando le (14) e (16),

$$(17) \quad d\Omega = d\Omega^* \frac{n_1 n_2 n_3}{(n_1^2 \alpha^2 + n_2^2 \beta^2 + n_3^2 \gamma^2)^{1/2}}.$$

Va da sè che, in quest'ultima formula, i valori di  $n_1, n_2, n_3$  si riferiscono al punto O; quelli di  $\alpha, \beta, \gamma$  pure ad O e alla direzione del raggio che va a passare per O'.

In prossimità di O', abbiamo, nella varietà S, un'ampiezza angolare misurata da

$$d\Omega_t = \frac{d\omega}{l^2}.$$

L'ampiezza euclidea dello stesso pennello vale

$$d\Omega_t^* = \frac{d\omega^*}{OO'^2},$$

designandosi manifestamente con  $\overline{OO'}$  la distanza dei due punti in senso ordinario. La (16) dà

$$(18) \quad d\Omega_t = d\Omega_t^* \frac{\overline{OO'}^2}{l^2} \frac{n'_1 n'_2 n'_3}{\sqrt{n_1'^2 \alpha'^2 + n_2'^2 \beta'^2 + n_3'^2 \gamma'^2}},$$

le quantità accentate riferendosi ad O' e alla direzione del raggio che va a passare per O.

Ciò posto, indichiamo con

$$J^*(O, O') = \frac{d\Omega_t^*}{d\Omega^*}$$

l'ingrandimento angolare (inteso nell'ordinario senso euclideo) che si verifica per il nostro pennello di raggi, nel passare dall'origine O fino in O'. Dalle (18) e (17) si ricava

$$\frac{l^2}{\overline{OO'}^2} J(O, O') = J^*(O, O') \frac{n'_1 n'_2 n'_3}{n_1 n_2 n_3} \frac{(n_1^2 \alpha^2 + n_2^2 \beta^2 + n_3^2 \gamma^2)^{3/2}}{(n_1'^2 \alpha'^2 + n_2'^2 \beta'^2 + n_3'^2 \gamma'^2)^{1/2}}.$$

Il primo membro è funzione simmetrica dei punti O, O'. Lo è quindi anche il secondo. Esprimendo materialmente questa circostanza, si ricava l'estensione della formula di Straubel ai mezzi anisotropi.



Per  $n_1 = n_2 = n_3 = n$ , si ritrova naturalmente la relazione già data da questo autore. Colle nostre notazioni essa assume l'aspetto

$$J^*(O, O') n'^2 = J^*(O', O) n^2,$$

da cui apparisce che gli ingrandimenti angolari di due pennelli, diremo così, affacciati, stanno fra loro nel rapporto inverso dei quadrati degli indici di rifrazione nei rispettivi centri.

Chimica. — *Trasformazione dell'acido butirrico in butirrato di propile, per azione della luce.* Nota del Socio E. PATERNÒ.

Nella Nota V, « Sulla sintesi in chimica organica per mezzo della luce », ci siamo occupati, insieme col dott. Chieffi, del comportamento degli acidi col benzofenone (<sup>1</sup>). Il risultato più notevole di quelle ricerche è stata la sintesi dell'acido  $\alpha$ -trifenilattico dall'acido fenilacetico, e quella dell'acido difeniladipico (o dibenzilsuccinico) dal fenilpropionico.

In quanto agli acidi grassi abbiamo osservato che l'acido acetico non reagisce col benzofenone; con il propionico si ottiene solo una piccola quantità di resina gialla, mentre con l'acido butirrico la reazione si compie con formazione di notevole quantità di benzopinacene. Fin da principio mi proposi di studiare meglio questa reazione, ed il 28 giugno 1909 esposi alla luce un miscuglio di gr. 80 di acido butirrico normale e di gr. 50 di benzofenone; dopo circa 10 mesi, cioè al 10 aprile del 1910, ritirai il tubo, che fu lasciato per circa 5 anni alla luce diffusa; ma, occupato in altre ricerche, solo in questi giorni mi fu possibile cominciare lo studio di questo prodotto.

Non sembra che durante questo secondo periodo siano avvenute ulteriori trasformazioni, perchè la proporzione di sostanza solida depostasi non ha apparentemente mutato, nè il colore giallo arancio intenso ha subito modificazioni.

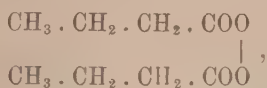
Lasciando al dott. R. de Fazi lo studio particolareggiato dei prodotti di questa reazione, le mie ricerche si limitarono soltanto all'esame di un prodotto secondario volatile di cui ho notato la presenza.

Osserverò, prima di ogni altro, che all'apertura del tubo fu osservata una non indifferente pressione, e che potè constatarsi che il gas formatosi era anidride carbonica. Separando per filtrazione alla pompa il benzopinacene dalla parte rimasta liquida, e neutralizzando questa con carbonato potassico, si constatò un caratteristico odore di frutta, prima mascherato da quello, più acuto, dell'acido butirrico. L'etere trasporta dalla soluzione alcalina il benzofenone inalterato ed il nuovo prodotto.

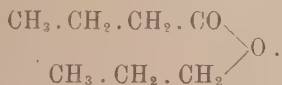
(<sup>1</sup>) Gazzetta chimica, 1910, parte II, pag. 431.

Il residuo etero, sottoposto alla distillazione frazionata, si separa facilmente in benzofenone, ed in una piccola quantità di un olio più leggero dell'acqua mobilissimo, bollente verso 135°, di odore caratteristico e che ha tutto il comportamento e le proprietà del *butirrato di propile*.

La formazione di questo composto s'interpreta facilmente, supponendo che il benzofenone, per trasformarsi in pinacone, prenda l'idrogeno del carbossile dell'acido butirrico, e che il composto



che dovrebbe formarsi, perda una molecola di CO<sub>2</sub> per dare origine al butirrato di propile



Nessun esempio di simile reazione è stato finora osservato nelle reazioni fotochimiche; ma la reazione in se stessa non è nuova.

Ed invero nella elettrolisi degli acidi grassi è stata osservata la formazione, come prodotto secondario, di eteri composti dell'acido con l'alcool immediatamente inferiore. E dall'altro lato A. Simonini <sup>(1)</sup>, per l'azione dello iodio sul butirrato di argento, ha ottenuto appunto butirrato di propile. Onde è provato che, ogni qual volta si tende a togliere agli acidi l'idrogeno del carbossile, non si ha solo il raddoppiamento della molecola residuale, ma insieme ha luogo eliminazione di anidride carbonica, e così dall'acido acetico si ha l'etano; ma la eliminazione dell'anidride carbonica può limitarsi ad un solo CO<sub>2</sub>, formandosi come prodotto intermedio dall'acido acetico l'acetato di metile, e dal butirrico il butirrato di propile.

L'aver constatato questa reazione anche per l'azione della luce solare, sembra possa servire a spiegare la formazione di alcuni eteri nelle piante. Mi propongo di continuare ed estendere questo studio.

(<sup>1</sup>) Monatshefte, tom. XIII, pag. 320; e tom. XIV, pag. 81.

Fisica. — *Osservazioni a proposito della Nota del professore G. Guglielmo, dal titolo « Sull'esperienza di Clément e Desormes e sulla determinazione dell'equivalente meccanico della caloria ».* Nota del Corrisp. GUIDO GRASSI.

In una Nota pubblicata nel fasc. 3 maggio 1914 degli Atti di questa Accademia, il prof. Guglielmo solleva il dubbio che il modo ordinario di calcolare dall'esperienza di Clément e Desormes il rapporto fra il calor specifico a pressione costante e quello a volume costante nei gas, basandosi sulla legge delle trasformazioni adiabatiche dei gas come fu formulata da Laplace e Poisson, e di dedurre poi da questo rapporto il valore dell'equivalente meccanico della caloria, come fece R. Mayer, sia in sostanza una petizione di principio. La ragione di ciò sarebbe che la legge di Poisson-Laplace sulla variazione adiabatica della pressione nei gas vien dedotta dal 1° principio della termodinamica, e cesserebbe d'esser vera se questo non lo fosse.

L'autore però si propone precisamente di rimuovere quel dubbio e di mostrare che si può dedurre dall'esperienza di Clément e Desormes il suddetto rapporto senza far uso nè della legge di Poisson, nè del 1° principio di termodinamica.

Ora io vorrei mettere ben in chiaro, anzitutto, che non c'è motivo di sollevare cotesto dubbio. La formola che esprime il modo di variare della pressione e del volume specifico dei gas nelle trasformazioni adiabatiche, e che si scrive d'ordinario:  $p v^k = \text{cost.}$  (dove  $k$  è il rapporto fra il calor specifico a pressione costante e quello a volume costante), non è una conseguenza del 1° principio di termodinamica e da molto tempo se ne dà la dimostrazione semplicissima, basata soltanto sulla conoscenza delle leggi di Boyle e Gay-Lussac e sui concetti generici di calor specifico a pressione costante e a volume costante. Se talvolta nei trattati si fa precedere l'esposizione del 1° principio di termodinamica e poi, nello scrivere le equazioni relative alle trasformazioni dei gas, si introducono espressioni che si riferiscono al 1° principio, ciò non infirma la sostanza della dimostrazione della formola  $p v^k = \text{cost.}$ , la quale, ripeto, è indipendente dal principio dell'equivalenza.

Ad abbondanza, riassumo il procedimento di cotesta dimostrazione. Basta ricordare che la variazione di calore di un corpo qualunque si può esprimere, per esempio, in funzione delle variazioni di volume e di temperatura, colla formola

$$(1) \quad dQ = c_v dt + l dv,$$



dove il coefficiente di  $dt$  necessariamente coincide con ciò che si chiama calor specifico a volume costante. Dalle leggi di Boyle e Gay-Lussac si ha l'equazione caratteristica dei gas,  $p v = R t$ , e, da questa,

$$(2) \quad p dv + v dp = R dt.$$

Eliminando il  $dv$  colla (1), risulta

$$dQ = \left( c_v + l \frac{R}{p} \right) dt - \frac{lv}{p} dp$$

e qui evidentemente il coefficiente di  $dt$  deve rappresentare il calor specifico a pressione costante  $c_p$ ; dunque

$$c_v + l \frac{R}{p} = c_p$$

Per vedere ciò che avviene in una trasformazione adiabatica, basta sostituire nella (1) il valore di  $l$  ricavato da quest'ultima relazione, e poi eguagliare a zero l'espressione di  $dQ$ . Se allora si sostituisce a  $dt$  il valore che si ricava dalla (2), si ottiene

$$dQ = c_v v dp + c_p p dv = 0$$

che, integrata, dà la equazione delle trasformazioni adiabatiche sotto la forma consueta  $p v^k = \text{cost.}$ , e ciò, come si vede, senza presupporre affatto l'esistenza della legge dell'equivalenza.

Resta adunque perfettamente rimosso il dubbio dell'A. e dimostrato che, quando si calcola il rapporto  $k$  dalla esperienza di Clément e Desormes, supponendo nota la equazione della trasformazione adiabatica, e poi dal valore trovato di  $k$  si deduce l'equivalente meccanico, non vi è in questo procedimento alcuna petizione di principio.

Il prof. Guglielmo giunge sostanzialmente alla stessa conclusione, cosicchè la mia osservazione potrebbe sembrare affatto superflua; perchè, come dissi, l'A., dopo aver accennato al suo dubbio, si propone di rimuoverlo, ed anzi bisogna dire che è questo lo scopo della sua Nota. Se non che, nel suo modo di considerare l'esperimento di Clément e Desormes per dedurne il rapporto  $k$  senza ricorrere al 1° principio di termodinamica, egli, a mio parere, ha equivocato. Ed ha equivocato precisamente perchè ha scelto una via tale, che, per giungere ad una conclusione esatta, avrebbe dovuto tener conto del 1° principio; ed avendolo invece trascurato, è giunto ad una conclusione inesatta.

L'A. suppone di fare, coll'apparecchio di Clément e Desormes, delle esperienze, nelle quali il gas viene assoggettato a trasformazioni ora a pressione costante, ora adiabatiche ed ora a volume costante, e si propone di

mostrare che si può combinarle in diversi modi e dedurne il valore di  $k$  senza far uso della legge di Poisson. Siccome però il modo di interpretare i risultati delle esperienze è basato sempre su di un medesimo criterio, basterà prendere in esame una sola combinazione, per esempio la seguente:

L'A. considera le seguenti operazioni:

1°) Si riscaldi 1 kg. d'aria di 1 grado a pressione costante, spendendo il calore  $c_p$  (calor specifico a pressione costante); il volume aumenterà.

2°) Si comprima adiabaticamente il gas fino al volume primitivo; la temperatura aumenta di  $\delta T$ .

3°) Ora, dice l'A., se, prendendo l'aria nelle condizioni iniziali, la si riscalda a volume costante di  $1 + \delta T$ , si avrà la stessa aria nelle medesime condizioni come dopo le operazioni 1° e 2°, e si sarà spesa la quantità di calore  $c_v(1 + \delta T)$ , essendo  $c_v$  il calor specifico a volume costante. E siccome le due quantità di calore ricevute dall'aria nei due casi devono essere eguali, poichè, dice l'A., non è concepibile che la stessa aria in condizioni eguali possieda diverse quantità di calore, sarà  $c_p = c_v(1 + \delta T)$ . Il rapporto  $k$  risulterebbe eguale semplicemente a  $1 + \delta T$ .

L'equivoco sta nel ritenere che debbano essere eguali le due quantità di calore spese nei due casi. È vero che nella 3° operazione supposta si spenderebbe la quantità di calore  $c_v(1 + \delta T)$ ; ma questa non può essere eguale a quella  $c_p$  spesa nella 1° operazione, perchè in quella 1° operazione si è compiuto un lavoro esterno, e il calore equivalente non è rimasto nel gas; e inoltre nella 2° operazione, se non si è comunicato calore (essendo la compressione adiabatica), si è però speso un lavoro esterno, e il calore equivalente fu acquistato dal gas. Bisogna dunque tener conto di queste quantità di calore, positive e negative, per stabilire l'equazione finale: e cioè, come dissi, quando si vuol considerare l'esperienza da questo punto di vista, bisogna necessariamente tener conto del 1° principio di termodinamica; ciò che invece l'A. voleva appunto evitare.

Il ragionamento dunque si dovrebbe completare così: siano  $p, v, t$  pressione, volume specifico e temperatura iniziali,  $p, v_1$  e  $t_1$  i valori dopo il primo riscaldamento a pressione costante; si avrà il calore speso  $c_p(t_1 - t)$  e il calore equivalente al lavoro esterno  $Ap(v_1 - v)$ , essendo  $A$  l'inversa dell'equivalente meccanico.

Nella 2° operazione (compressione adiabatica), la temperatura sale da  $t_1$  a  $t_2$ ; il calore equivalente al lavoro di compressione è  $c_v(t_2 - t_1)$ .

Nella 3° operazione (riscaldamento a volume costante) il calore speso è  $c_v(t_2 - t)$ .

Eguagliando le variazioni di calore delle due prime operazioni a quella della terza, si ottiene

$$c_p(t_1 - t) - Ap(v_1 - v) + c_v(t_2 - t_1) = c_v(t_2 - t).$$

ossia

$$(3) \quad c_p = c_v + Ap \frac{v_1 - v}{t_1 - t}.$$

Invece, secondo il ragionamento dell'A., si dovrebbe avere

$$c_p(t_1 - t) = c_v(t_2 - t),$$

ossia

$$(4) \quad c_p = c_v \frac{t_2 - t}{t_1 - t};$$

e siccome egli ha supposto  $t_1 - t = 1$  e pone  $t_2 - t_1 = \delta T$ , si ha la formola da lui trovata  $c_p = c_v(1 + \delta T)$ .

La formola (3) non è altro che la nota relazione, per mezzo della quale si può calcolare l'equivalente meccanico, come fece il Mayer.

La (4), quantunque inesatta, può all'A. essere sembrata corrispondente al vero, per essersi egli limitato a considerare, nell'esperimento supposto, il riscaldamento di 1 grado; allora la piccolissima differenza tra il lavoro di espansione a pressione costante e quello di compressione adiabatica fa sì che il *risultato numerico* sia assai prossimo al vero. Ma si riconosce facilmente che la formola (4) conduce a conseguenze erronee. Infatti nella 1<sup>a</sup> operazione (trasformazione a pressione costante) si ha

$$\frac{t_1}{t} = \frac{v_1}{v};$$

nella 2<sup>a</sup> operazione (compressione adiabatica),

$$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1}.$$

Se la (4) fosse vera, si otterrebbe

$$k \left( \frac{v_1}{v} - 1 \right) = \left( \frac{v_1}{v} \right)^k - 1$$

Ora, le radici positive di questa equazione sono tre: e propriamente *zero*, 1 e *infinito*. Se si pongono questi valori di  $k$  nella formola  $pv^k = \text{cost.}$ , vi corrispondono rispettivamente trasformazioni a pressione costante, isoterliche e a volume costante; ciò che s'accorda con quanto dissi sopra, che cioè l'equivoco è nato dall'aver trascurato la differenza tra il lavoro esterno nella trasformazione adiabatica e quello a pressione costante.

Anche nell'ultima parte della Nota, dove l'A. si propone di mostrare che dall'esperienza di Clément e Desormes si può dedurre l'equivalente meccanico della caloria direttamente e in modo semplice, il ragionamento pecca per un equivoco dello stesso genere. Volendo semplificare il calcolo del



lavoro nella compressione adiabatica, l'A. arriva a porre  $p dv = - v dp$ ; ora questa condizione equivale a supporre che la trasformazione sia isotermica e non adiabatica. Se, ciononostante, l'A. giunge infine a scrivere esattamente l'ultima formola che dà l'equivalente meccanico, ciò dipende dall'aver egli supposto che nell'esperienza di Clément e Desormes il rapporto  $k$  sia dato esattamente dal rapporto fra le differenze di pressione osservate, mentre quella non è che una espressione approssimata; l'espressione esatta è quella in funzione dei logaritmi delle pressioni, che l'A. stesso ha ricordato in principio della sua Nota. Del resto è evidente che qualunque esperimento, atto a determinare il rapporto  $k$ , serve pure a calcolare direttamente l'equivalente meccanico, quando si conosca uno dei due calori specifici.

Cristallografia. — *Sulla sistematica dei cristalli.* Nota del Socio C. VIOLA.

Benchè si riconoscesse la convenienza di classificare i cristalli secondo le 32 simmetrie, ciò nondimeno l'antico aggruppamento in 6 o 7 sistemi ha sempre avuto la precedenza per ragioni didattiche, pratiche e scientifiche; io anzi ho fiducia che ciò si manterrà ancora, ciascun sistema riassumendo una serie di proprietà fisiche e una caratteristica delle figure cristalline, che lo rendono individuato completamente e distinto da altri.

Ma se l'antica sistematica si è affermata non ostante qualche moderna innovazione, non si può del pari asserire che le definizioni dei singoli sistemi siano state sempre conseguenti e uniformi.

Chr. S. Weiss <sup>(1)</sup> e la sua scuola stabilirono le basi dei sistemi nella disposizione degli assi della piramide fondamentale; R. I. Haüy <sup>(2)</sup>, Broocke, A. Lévy <sup>(3)</sup> e altri nella disposizione degli spigoli del parallelepido fondamentale. Taluni, come M. Bauer <sup>(4)</sup>, C. F. Naumann <sup>(5)</sup>, Zirkel ecc., definirono i sistemi cristallini valendosi delle simmetrie delle forme oloedriche. Altri, come P. Groth <sup>(6)</sup>, Schoenflies <sup>(7)</sup>, ecc., aggruppano le simmetrie in sistemi, quest'ultimo più conseguente, ma meno felice, creando p. es. il sistema digonale con assi 2-ri esclusivamente e il sistema monogonale senza assi; il primo uniformando il carattere di un sistema con quello della rispet-

<sup>(1)</sup> Chr. S. Weiss, *Uebersichtliche Darst. d. versch. natür. Abth. der Krystallisations systeme.* Abh. Berl. Akad., 1815, pag. 289.

<sup>(2)</sup> R. I. Haüy, *Traité de cristall.*, Paris, 1882.

<sup>(3)</sup> A. Lévy, *Descript. d'une collect. d. minéraux formé par M. Henland*, Londres 1837.

<sup>(4)</sup> M. Baner, *Lehrbuch der Mineralogie.*

<sup>(5)</sup> C. F. Naumann, *Elem. d. Mineralogie*, I ed. 1846.

<sup>(6)</sup> P. Groth, *Physikalische Krystallographie*, 1905.

<sup>(7)</sup> A. Schoenflies, *Kristallstructur*, 1891.

tiva forma oloedrica. aggiungendo l'equivalenza degli assi, che non è rigorosa conseguenza delle premesse. Bravais (1851), Mallard (1879), Wallerant (1909) e in generale la scuola francese fondarono la sistematica sugli edifici molecolari, introducendo così nell'insegnamento una ipotesi che dal punto di vista didattico si dovrebbe sopprimere.

Goldschmidt <sup>(1)</sup> credette di riformare e unificare la sistematica, definendo il sistema cristallino come quell'insieme di cristalli che hanno la stessa simmetria degli elementi, ovvero lo stesso numero di elementi variabili. Più conseguente, credo, procede in questa questione lo Tschermak. Per lui i cristalli monoclini hanno una zona mediana, rispetto alla quale le altre zone o sono normali o a due egualmente inclinate; i cristalli trimetrici hanno tre zone fra loro normali, e così via.

Una sistematica razionale può fondarsi sul principio delle simmetrie, e può essere rigorosamente condotta, come ha fatto vedere il prof. Panebianco <sup>(2)</sup>. Ma è anche facile che l'analogia dei numeri tragga in inganno, come è accaduto nella sistematica di Schoenflies. Nè si può dire che Groth, nel definire il sistema esagonale, sia stato felice, giudicando dai risultati ottenuti.

Q. Sella <sup>(3)</sup> non discute nè i limiti, nè le definizioni dei sistemi cristallini; seguendo gli autori classici, stabilisce come tipo in ogni sistema la simmetria oloedrica, e come carattere gli assi di riferimento e i rispettivi parametri della faccia unitaria.

Se io qui spezzo una lancia in favore di una sistematica indipendente dalle simmetrie che possono o no verificarsi, intendo solo rilevare e ribadire il principio, forse meglio di quanto si è fatto fin'ora, pel quale le simmetrie fisiche possono non esserci, non ostante le condizioni geometriche. Alcuni esempî chiariranno il pensiero.

Dalle esperienze di Beckenkamp risulta che l'aragonite è o asimmetrica o dotata del centro di inversione: eppure essa è trimetrica, argomentando dalle sue figure. Le figure di corrosione nel gesso dimostrano che questo minerale ha le proprietà fisiche dei cristalli triclini; eppure, dato il suo sviluppo, non può figurare se non nel sistema monoclini. Anche l'ortoclasio, come il microclino, ha la simmetria del sistema triclini, eppure è monoclini. Dai quali esempî si rileva che nè le simmetrie nè l'equivalenza degli assi, come fece il Liebisch <sup>(4)</sup>, dovrebbero essere guida nella definizione dei sistemi.

Mi pare, quindi, che riprendere in esame i sistemi cristallini, rilevarne i caratteri, prescindendo da qualsiasi principio di simmetria o di equivalenza, non sia un lavoro fuor di luogo, specialmente poi se le definizioni, a cui si

<sup>(1)</sup> V. Goldschmidt, *Ueber Krystallsysteme, deren Definition und Erkennung*. Zeitschr. f. Krystall. 1899, vol. 31, pag. 135.

<sup>(2)</sup> R. Panebianco, *Trattato di cristallografia morfologica*, Padova 1904.

<sup>(3)</sup> Q. Sella, *Primi elementi di cristallografia*, Torino 1877.

<sup>(4)</sup> Th. Liebisch, *Geometrische Krystallographie*. Leipzig, 1881.

arriva per questa via, non scompongono l'attuale sistematica, che si è affermata e conservata nelle opere dei più insigni cristallografi.

Il compito nostro è di far spiccare il carattere geometrico nella figura di un cristallo necessario perchè un elemento di simmetria, asse di simmetria, asse speculare, piano di simmetria, sia possibile. Per ragioni di chiarezza e semplicità potremo trattare questo problema dimostrando alcuni teoremi.

1° Teorema. *Un piano di simmetria è faccia ed è normale a zona.*

Questo teorema si dimostra graficamente con un tratto di penna. Sia E ed E', rispettivamente, il piano di simmetria (<sup>1</sup>) (fig. 1); P<sub>1</sub> e P<sub>1</sub>' due facce

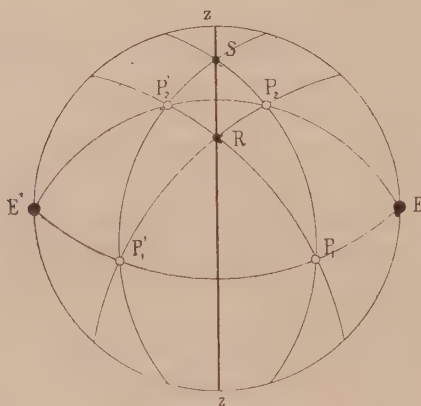


FIG. 1.

simmetriche per rispetto al detto piano, e così pure P<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>'. Le due zone P<sub>1</sub> P<sub>1</sub>' e P<sub>2</sub> P<sub>2</sub>' si incontrano in E ed E', epperò il piano di simmetria è faccia. Di più, le due zone P<sub>1</sub> P<sub>2</sub>' e P<sub>1</sub>' P<sub>2</sub> si incontrano in R, come le zone P<sub>1</sub>' P<sub>2</sub>' e P<sub>1</sub> P<sub>2</sub> si incontrano in S, quindi il cerchio comune ad R, ed S è zona.

2° Teorema. *Un asse di simmetria è zona ed è normale a faccia.*

Anche per questo teorema una dimostrazione grafica è da preferirsi. Sia l'asse di simmetria normale al piano del disegno e rappresentato dal cerchio fondamentale AA della proiezione stereografica. Se l'asse è binario, si assumono due coppie di facce simmetriche come P<sub>1</sub> P<sub>1</sub>' e P<sub>2</sub> P<sub>2</sub>' (fig. 2). Le due zone P<sub>1</sub> P<sub>1</sub>' e P<sub>2</sub> P<sub>2</sub>' si incontrano nel centro O, che quindi è faccia, normale all'asse di simmetria. D'altra parte, le due zone P<sub>1</sub> P<sub>2</sub>' e P<sub>1</sub> P<sub>2</sub> si incontrano nei poli R e R', come le due zone P<sub>2</sub> P<sub>1</sub>' e P<sub>1</sub> P<sub>2</sub>' si incontrano nei

(<sup>1</sup>) Per ragioni di brevità, scambieremo i poli con faccie o piani, e i cerchi zonali con zone, o spigoli o assi.



poli  $S$  e  $S'$ : onde il cerchio  $AA$ , comune ad  $R$  ed  $S$ , è cerchio zonale, e l'asse di simmetria è zona.

Nella stessa guisa si procede se l'asse di simmetria è 4-rio o 6-rio.

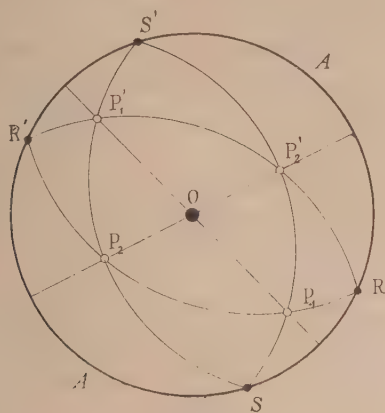


FIG. 2.

Sia l'asse di simmetria di nuovo rappresentato dal cerchio fondamentale  $AA$ , e siano  $P_1 P_2 P_3 \dots$  (fig. 3), le facce simmetriche per rispetto al detto asse.

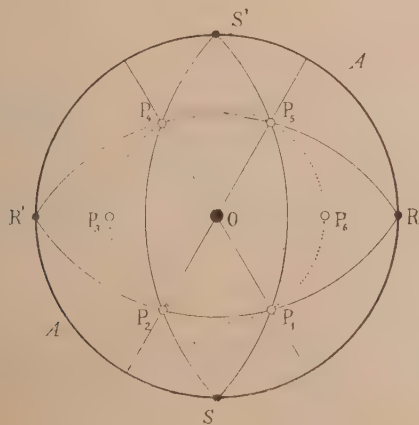


FIG. 3.

Le zone  $P_1 P_4$  e  $P_2 P_5$  si incontrano in  $O$ , che è perciò polo di faccia normale all'asse. Le due zone  $P_1 P_2$  e  $P_4 P_5$  si incontrano nei poli  $R$  ed  $R'$  come le due zone  $P_1 P_5$  e  $P_2 P_4$  si incontrano in  $S$  ed  $S'$ . Onde il cerchio  $AA$ , comune ad  $S$  e  $R$ , è zona.

Se l'asse è 3-rio la dimostrazione geometrica non è possibile; conviene in tal caso richiamare in aiuto la omogeneità fisica <sup>(1)</sup>. Se la materia è omogenea in tutta la sua estensione, vi esisteranno non uno, ma innumeri assi di simmetria 3-ri paralleli ed uniformemente distribuiti nello spazio; ed un piano che contenga due di essi è luogo di facce, onde l'asse 3-rio è asse di zona, e, come conseguenza, il piano ad esso normale è faccia.

**Corollario.** *Un asse speculare è asse di zona e normale a faccia.*

Infatti un asse speculare 4-rio e 6-rio è insieme asse di simmetria 2-rio e 3-rio.

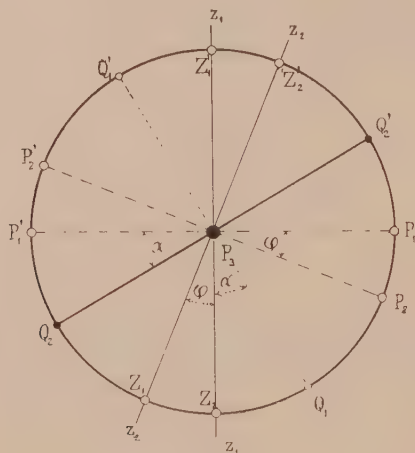


FIG. 4.

**3° Teorema.** *Una zona normale a faccia è necessaria per l'esistenza di un piano di simmetria, o di un asse di simmetria o speculare.*

Benchè questo teorema sia dimostrabile direttamente, è anche l'immediata conseguenza del 1° teorema, del 2° teorema e del suo corollario, poichè, se l'asse di simmetria o speculare è sempre zona e normale a faccia, ne deriva che per l'esistenza di essi questa condizione è necessaria; altrettanto dicasi del piano di simmetria.

**Corollario.** *I cristalli del sistema triclinico sono privi di zone normali a facce; epperò essi sono o asimmetrici o dotati del centro di inversione.*

**4° Teorema.** *Due zone normali a facce, e inclinate fra loro, traggono con sè la presenza di una zona ortogonale ad esse, e tante zone normali a facce, quante possono esserci nel loro piano comune.*

Le due zone  $z_1$  e  $z_2$  normali a facce  $P_1$  e  $P_2$  (fig. 4), facciano fra loro l'angolo  $\varphi$  diverso da  $90^\circ$ .

<sup>(1)</sup> C. Viola, *Beweis der Rationalität einer Symmetrieaxe*. Zeitschr. f. Krystall. 27, pag. 399.

Il cerchio  $P_2 P_1 P_1' P_2'$  è cerchio zonale; e il polo  $P_3$ , incontro delle zone  $z_1 z_2$ , è polo di faccia. Con ciò si vede che la zona  $P_1 P_2' \dots$ , normale a faccia è ortogonale alle zone date.

Si possono assumere come assi di riferimento le due zone  $z_1$  e  $P_1 P_3$ , e come faccia unitaria  $P_2$  nella comune zona di  $Z_2$  e  $P_1$ . Se  $Q_1$  e  $Q_1'$  sono i poli di qualsiasi faccia nella stessa zona facente con  $Z_1$  l'angolo  $\alpha$ , saranno anche  $Q_2$  e  $Q_2'$  i poli di una faccia nella stessa zona facente con  $P_1'$  l'angolo  $\alpha$ , poichè nel quadrante  $P_1' P_3 Z_2$  le relazioni fra i parametri della faccia unitaria  $Z_1$  e quelli della faccia  $Q_2$  saranno le stesse come nel quadrante  $Z_2 P_1 P_3$ , fra i parametri della faccia  $P_2$  e quelli della faccia  $Q_1$ ; e poichè l'angolo fra  $Q_1$  e  $Q_2$  è  $90^\circ$ , si conclude che la qualsivoglia faccia  $Q_1$  ha per zona normale la  $P_3 Q_2$ , come a sua volta la faccia  $Q_2$  ha per zona normale la  $P_3 Q_1$ ; e così tutte le zone contenute nella faccia  $P_3$  sono zone normali a facce, ed esse sole sono tali.

Due zone normali a facce inclinate fra loro, possono dar luogo a tre casi distinti ed importanti, secondo che, fra le innumeri zone contenute nel loro piano comune, ci siano gli angoli di  $45^\circ$ , di  $60^\circ$  ovvero nessuno dei due.

Infatti indichiamo con  $a, b$  i parametri fondamentali determinati dalla faccia unitaria  $P_2$  sugli assi di riferimento  $\overline{P_1 P_3}$  e  $z_1$ . Il loro rapporto è

$$\frac{a}{b} = \operatorname{tag} \varphi$$

essendo  $\varphi$  l'angolo che  $P_2$  fa con  $P_1$ .

La faccia  $Z_1$  normale a  $P_2$  nella zona principule deve avere per rapporto dei suoi parametri

$$\frac{a_1}{b_1} \cotag \varphi$$

salvo il segno; i due primi indici di  $Z_1$  sono allora nel rapporto

$$\frac{h}{k} = \frac{a}{b} : \frac{a_1}{b_1} = \operatorname{tag}^2 \varphi,$$

il quale, dovendo essere razionale, conduce a

$$\operatorname{tag} \varphi = \sqrt{N}, \text{ o multiplo,}$$

essendo  $N$  razionale.

Ed ecco ora i casi possibili e distinti:

Per  $N = 1$ , sarà  $\varphi = 45^\circ$

”  $N = 3$  ”  $\varphi = 60^\circ$  e

”  $N = 2, 5, 6$ , ecc. sarà  $\varphi$  diverso di  $45^\circ$  e  $60^\circ$ , ma prossimamente a questi.



I due primi casi possono essere trattati a parte; il terzo è oggetto di un problema speciale, che può entrare nel 5° teorema e nel 6°.

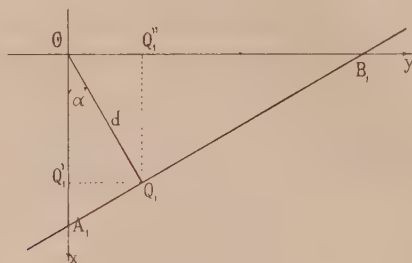


FIG. 5.

Nel caso in cui si tratti di angoli di  $45^\circ$ , possiamo assumere quali assi di riferimento due zone normali,  $x$ ,  $y$  (fig. 5), e come faccia unitaria quella che con  $x$  ed  $y$  fa  $45^\circ$ , i cui parametri stanno come 1:1.

Sia  $A_1B_1$ , con la polare  $OQ_1$ , fig. 5, una qualsivoglia faccia i cui parametri sono  $a_1 = OA_1$ ,  $b_1 = OB_1$  e  $\infty$ . I suoi due primi indici sono nel rapporto

$$h:k = \frac{a}{a_1} : \frac{a}{b_1} = \cos \alpha : \sin \alpha.$$

D'altra parte, essendo  $a_1' = OQ_1' = d \cos \alpha$ , e  $b_1' = OQ_1'' = d \sin \alpha$ , gli indici  $m$  ed  $n$  della zona  $OQ_1$  normale alla faccia data, saranno nel rapporto

$$m:n = \frac{a_1'}{a} : \frac{b_1'}{a} = \cos \alpha : \sin \alpha.$$

Vale a dire, essendo  $(hko)$  il simbolo di una faccia contenuta nella zona principale, sarà  $[hko]$  il simbolo della zona ad essa normale.

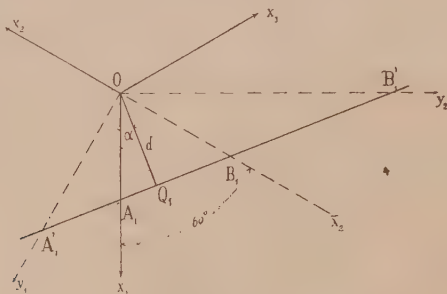


FIG. 6.

Nel secondo caso, in cui si tratta di angoli di  $60^\circ$ , si assumono quali assi di riferimento tre spigoli (zone)  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  facenti fra loro  $120^\circ$  ( $180-60$ ) (fig. 6).

Una qualsiasi faccia  $A_1B_1$  dal simbolo  $(hki o)$  contenuta nella zona principale, la cui normale  $OQ_1$  fa con  $x_1$  l'angolo  $\alpha$ , determina su  $x_1$  e  $x_2$  i parametri

$$a_1 = OA_1 = \frac{d}{\cos \alpha} \quad , \quad b_1 = OB_1 = \frac{-d}{\cos (60 - \alpha)} .$$

Ci sarà il rapporto fra i due primi indici

$$h:k = \cos \alpha : -\cos (60 - \alpha) .$$

Gli indici della zona  $OQ_1$ , normale alla faccia data, si calcolano <sup>(1)</sup> col sussidio del piano normale alla zona e degli assi polari  $y_1$  ed  $y_2$  normali rispettivamente a  $x_2$  e  $x_1$ . Essendo i rispettivi parametri

$$OA_1' = a_1' = \frac{d}{\sin (60 - \alpha)} \quad \text{e} \quad OB_1' = b_1' = \frac{d}{\sin \alpha} ,$$

si avrà il rapporto

$$m:n = \frac{a}{a_1'} : \frac{a}{b_1'} = \sin (60 - \alpha) : \sin \alpha .$$

Questi due rapporti si riducono alle espressioni seguenti:

$$\frac{2k+h}{h} = -\sqrt{3} \tan \alpha \quad , \quad \frac{2m+n}{n} = \frac{\sqrt{3}}{\tan \alpha} ,$$

le quali, moltiplicate fra loro, danno, dopo riduzioni, la equazione

$$2mk + nk + mh + 2nh = 0 ,$$

e quindi

$$\frac{m}{n} = -\frac{2h+k}{2k+h} \quad , \quad \frac{h}{k} = -\frac{2m+n}{2n+m} .$$

Dunque una qualsiasi faccia della zona principale data dal simbolo  $(hki o)$ , ha per zona normale, il cui simbolo è  $[mnq o]$ , essendo naturalmente  $h+k+i=o$  e

$$m+n+q=0 \quad ; \quad \frac{n}{q} = -\frac{2k+h}{k+h} \quad ; \quad \frac{q}{m} = \frac{k-h}{2h+k} .$$

<sup>(1)</sup> C. Viola, *Relazione fra gli indici di facce e zone nel simboleggiamento a tre o quattro indici*. Rivista di miner. e cristall. del prof. Panebianco, 1909, 36, 70; Id. *Ueber das in den Symbolen mit vier Indices enthaltene Zonengesetz*, Zeitschr. f. Krystall., 1909, 46, 345.

Si comprende che le condizioni date dal 4° teorema soddisfano ai sistemi dimetrico ed esagonale: al primo, se fra gli angoli di due facce nella zona principale ci siano  $45^\circ$ ; al secondo, se ci siano  $60^\circ$ .

Il terzo caso, quando cioè  $\varphi$  è diverso di  $45^\circ$  e  $60^\circ$ , entra nel 5° teorema per casi speciali come è facile rendersi conto.

**5° Teorema.** *Due zone normali a facce fra loro ortogonali traggono con sé l'esistenza di una terza zona normale a faccia, ed una sola.*

Questo teorema non è che la conseguenza immediata del 4° teorema, poichè, se ivi l'angolo  $\varphi$  fra le due zone normali a facce è di  $90^\circ$ , per ogni e qualsiasi faccia contenuta nella zona principale non si ottiene la zona normale. Le tre zone  $z_1$ ,  $z_2$  e  $z_3$  sono ortogonali, e si assumono quali assi di riferimento. Tuttavia vi possono essere dei casi speciali, come è apparso nel 4° teorema, nei quali tutte le zone di una zona principale possono avere facce normali, ma in tali casi sono esclusi gli angoli di  $45^\circ$  o  $60^\circ$ .

**1° Corollario.** *Data l'esistenza di una sola zona normale a faccia, la zona non può essere che asse di simmetria 2-ri, nè mai asse speculare.*

Se infatti quest'asse fosse 3-rio, 4-rio, 6-rio, ogni faccia in esso contenuta sarebbe normale a zona, contrariamente alla premessa. Altrettanto dicasi di un asse speculare 4-rio o 6-rio.

I cristalli aventi una sola zona normale a faccia sono monoclini.

**2° Corollario.** *Data l'esistenza di tre sole zone normali a facce, esse non possono essere che assi di simmetria 2-ri, nè mai assi speculari.*

Le tre zone devono essere ortogonali, come risulta dal 5° teorema. Se esse fossero assi di simmetria 3-ri, 4-ri o 6-ri, o assi speculari 4-rio o 6-rio, ciascuna faccia contenuta in una di esse, ove ciò ha luogo, sarebbe normale a faccia, contrariamente alla premessa.

I cristalli dotati di tre sole zone normali a facce, appartengono al trimetrico.

**6° Teorema.** *Tre zone normali a facce inclinate fra loro sono condizione necessaria e sufficiente perchè ogni faccia sia normale a zona.*

Siano  $z_1$ ,  $z_2$ ,  $z_3$ , le tre zone, fig. 7, non giacenti in un piano, con le facce rispettivamente normali  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ . Per semplicità si sono assunte due di esse zone,  $z_1$  e  $z_2$ , perpendicolari fra loro, senza che perciò scemi la generalità del problema, purchè la zona  $z_3$  non giaccia nè nel piano  $z_1 z_2$  nè nelle facce  $P_1$  o  $P_2$ .

Si osservi che la zona  $P_3 O$  determina con la zona  $P_1 P_2$  la faccia  $N$ ,  $N'$ , ed essendo  $P_3$  ed  $O$  facce normali a zone ed inclinate fra loro, ne segue che  $N$  è faccia normale a zona in virtù del 4° teorema.

Sia ora  $Q_1$  una qualsivoglia faccia, di cui si vuol dimostrare che è normale a zona. Si conducono le due zone  $Q_1 P_3$  e  $Q_1 P_3'$ , le quali determinano



sulla zona  $P_1 P_2$  le due facce  $S_1 S_1'$  e  $S_2 S_2'$ , che sono normali a zone; onde anche le zone  $Q_1 P_3$  e  $Q_1 P_3'$  sono normali a facce, e precisamente alle facce  $R_1$  e, rispettivamente,  $R_2$ ; epperò si conclude che la zona  $q_1$ , ad esse comune, è normale a  $Q_1$ .

Se con  $a_1, b_1, c_1$  si chiamino i parametri di una faccia sopra tre spigoli di riferimento ortogonali, si sa che gli indici di essa faccia,  $h, k, l$ , sono inversamente proporzionali ai detti parametri; altrettanto gli indici della zona normale a detta faccia sono inversamente proporzionali agli stessi parametri; d'onde segue che, se  $(h k l)$  è il simbolo di una faccia nel monometrico, dovrà essere  $[h k l]$  il simbolo della zona ad essa normale, qualunque sia d'altronde la faccia unitaria.

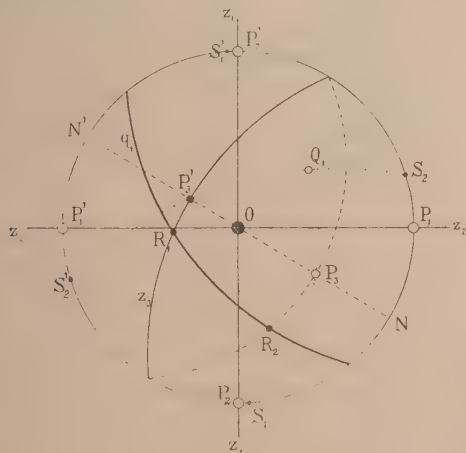


FIG. 7.

Se si considerano tutte le zone normali a facce determinate in questo teorema e che rispecchiano il carattere del sistema monometrico, tre specie di zone si mettono in evidenza come è rilevato nella dimostrazione del 4° teorema, vale a dire zone nelle quali vi sono angoli di  $45^\circ$ , zone nelle quali vi sono angoli di  $60^\circ$  e zone nelle quali non vi sono angoli nè di  $45^\circ$  nè di  $60^\circ$ . Le prime sono in numero di tre, le seconde in numero di quattro, le terze sono le rimanenti. Ed è facile distinguere queste tre specie di zone e di determinarle da un qualsiasi complesso di quattro facce date.

Mi pare che nei sei teoremi qui esposti siano risultate le relazioni che possono esserci fra le simmetrie e i sistemi cristallini; mi pare, anzi, che spicchi chiaramente la condizione geometrica necessaria perchè in un cristallo possa verificarsi un qualsiasi grado di simmetria. Solamente la asimmetria e il centro di simmetria non sono subordinate a veruna condizione. La condizione geometrica necessaria perchè assi di simmetria o speculari, o piani di simmetria, dal punto di vista delle proprietà fisiche, siano possibili, è

dunque l'esistenza di zone normali a facce, ed è quindi naturale che i sistemi cristallini debbano essere fondati sulla presenza di zone normali a facce, dalla quale condizione si deducono le altre condizioni geometriche che usualmente hanno servito per la definizione dei sistemi.

Possiamo ora riassumere i caratteri dei sei sistemi cristallini nel modo seguente:

- 1°) *sistema triclino*. Mancanza di zone normali a facce;
- 2°) " *monoclino*. Presenza di una sola zona normale a faccia;
- 3°) " *trimetrico*. Presenza di tre zone normali a facce;
- 4°) " *dimetrico*. Presenza di una zona normale a faccia, che è la principale; e tutte le facce in essa contenute sono normali a zone, fra le quali vi sono angoli di 45°;
- 5°) " *esagonale*. Presenza di una zona normale a facce, che è la principale; e tutte le facce in essa contenute sono normali a zone, fra le quali vi sono angoli di 60°;
- 6°) " *monometrico*. Ogni zona è normale a faccia. Gli angoli di 45° sono in tre zone ortogonali e gli angoli di 60° in quattro.

Il sistema trimetrico è assimilabile al dimetrico, all'esagonale e al monometrico per casi speciali degli angoli, quando cioè nelle tre zone o in una sola di esse tutte le facce sono normali a zone senza la presenza di angoli di 45° o 60°, ossia quando i rapporti dei parametri fondamentali siano espressi da  $\frac{a}{b} = \sqrt[3]{N_1}$  e  $\frac{b}{c} = \sqrt[3]{N_2}$  essendo  $N_1$  e  $N_2$  numeri razionali diversi

da quadrati e da 3. Anche il dimetrico e l'esagonale sono assimilabili al monometrico per le stesse ragioni. Ma queste speciali condizioni che forniscono i caratteri per i pseudodimetrici, pseudoesagonali, e pseudomonometrici non turbano i caratteri fondamentali dei sei sistemi.

Sostituendo le zone normali a facce al criterio degli angoli fra gli assi con il rapporto dei parametri fondamentali, non si è alterato il primitivo concetto dei sistemi cristallini, ma all'opposto lo si è rinforzato togliendo nello stesso tempo la subordinazione dell'equivalenza degli assi e della simmetria.

Non sarà difficile di suddividere il sistema esagonale nel sistema esagonale propriamente detto e nel sistema trigonale con le limitazioni usualmente accettate; basterà p. es. aggiungere, al carattere suesposto, che nel sistema esagonale non vi sono mai meno di 6 zone egualmente inclinate verso la zona principale, e nel sistema trigonale ve ne sono tre.

Il criterio della zona normale a faccia come condizione geometrica necessaria per il verificarsi di una data simmetria, può essere punto di origine per dimostrare elementarmente le 32 simmetrie possibili nei cristalli, e in ogni sistema. Ma io mi sono limitato qui esclusivamente ai sistemi cristallini; ed userei dallo scopo, che mi sono prefisso nel pubblicare questa Nota, se volessi divagare in altri problemi, per quanto fra loro connessi. Essi potrebbero, al più, formare oggetto di un'altra Nota.

Matematica. — *Il teorema del valor medio*. Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Socio C. SEGRE.

Nella teoria degli integrali multipli manca, a quanto io so, una generalizzazione del teorema del valor medio, che pure ha tanta importanza per la ricerca delle funzioni primitive di una funzione di una sola variabile. Cosicché non è ancora dimostrato che una funzione additiva di insieme sia determinata dalla sua derivata. Queste domande mi sono state suggerite dalle esigenze dell'insegnamento per una esposizione elementare della teoria degli integrali multipli. Questi problemi diventano banali, nei casi che l'integrale (inteso anche al modo del Lebesgue) della derivata *esista, e sia uguale alla funzione primitiva*. In una precedente Nota <sup>(1)</sup> ho già trattato di tali questioni; nella presente ricerca do alcuni teoremi che, sotto certi riguardi, esauriscono la questione proposta. Per chiarezza ripeterò alcune definizioni.

Sia  $J$  un dominio misurabile ad una, due o tre dimensioni. Con la lettera  $T$  indicherò sia un qualsiasi dominio parziale di  $J$ , sia la sua misura (per es., lunghezza, area, volume, ecc.). Diremo che  $f$  è funzione di  $T$ , se per ogni tale dominio  $T$  è determinato uno e un solo valore  $f(T)$  della  $f$  <sup>(2)</sup>. Se per ogni terna di domini parziali  $T, T_1, T_2$  tali che  $T = T_1 + T_2$  è  $f(T) = f(T_1) + f(T_2)$ , la  $f$  si dirà funzione *additiva*. Se  $T$  è un campo parziale, e se esiste ed è finito il limite <sup>(3)</sup> di  $\frac{f(T)}{T}$ , quando la massima distanza tra un punto variabile in  $T$ , e un punto fisso  $A$  di  $J$  tende a zero, tale limite si indicherà con  $f'(A)$  e si chiamerà la derivata di  $f(T)$  nel punto  $A$  <sup>(4)</sup>.

<sup>(1)</sup> *Esiste un corpo pesante a densità nulla?*. Rendic. della R. Accad. delle Scienze di Torino, 1915. Il risultato di questa nota è ricordato più avanti; il suo titolo invece non è stato scelto bene, perchè se la derivata (densità) è nulla, ad essa si possono applicare i teoremi del Lebesgue.

<sup>(2)</sup> Definizione e notazione affatto simili a quelle usuali per le funzioni di una sola variabile. Valgono osservazioni critiche affatto analoghe a quelle che si possono svolgere in questo caso elementare.

<sup>(3)</sup> Sul significato della parola *limite* in questo caso non possono sorgere ambiguità.

<sup>(4)</sup> Se  $J$  è un intervallo  $a \leq x \leq b$ ,  $T$  un intervallo  $x_1 \leq x \leq x_2$  con  $a \leq x_1 \leq x_2 \leq b$ , se  $\varphi(x)$  è una funzione della  $x$  definita in  $J$ , ed  $f(T) = \varphi(x_2) - \varphi(x_1)$ , allora la definizione qui data per  $f'(A)$  coincide con l'ordinaria per la derivata di  $\varphi$  nel punto  $A$  con questa sola differenza. Per calcolare la derivata di  $\varphi$  nel punto  $A$  si suppone di solito che  $T$  sia un intervallo avente un estremo in  $A$ , mentre per calcolare la derivata di  $f$  secondo l'attuale definizione si suppone soltanto che i due estremi di  $T$  tendano al punto  $A$ .



Così, se  $J$  è una lamina, o un corpo pesante, ed  $f(T)$  è il peso del suo pezzo  $T$ , allora  $f'(A)$  vale la densità in  $A$ . Così, se  $f(T)$  è l'integrale esteso a  $T$  di una funzione continua  $\varphi$  delle coordinate di  $A$ , allora  $f'(A)$  vale  $\varphi(A)$ , cioè il valore dell'integrando nel punto  $A$ .

Le domande più importanti sono le seguenti: *Supposto  $f(T)$  derivabile in ogni punto*

1°) *è possibile estendere i teoremi di Rolle e del valore medio?*

2°) *la funzione  $f'(T)$  è completamente determinata dalla conoscenza di  $f'(A)$ ?*

A queste domande nella mia Nota citata ho dato risposta affermativa con questa ulteriore ipotesi. Se per es.  $J$  è un dominio del solito spazio  $(x, y, z)$  si suppone che il valore di  $f'(T)$  corrispondente a un dominio parziale compreso tra due piani  $\pi', \pi''$  paralleli a un piano coordinato tenda a zero, quando tende a zero la distanza dei due piani  $\pi', \pi''$ . Ma, anche per capire le ragioni intime del solito teorema del valor medio, è assai importante rispondere alle domande 1°) e 2°) *senza imporre alcuna ipotesi* (oltre a quella che  $f'(T)$  sia additiva e derivabile). Per giungere a tale risultato si osservi che l'ordinario teorema del valor medio si può enunciare nel modo seguente:

A) *Se  $\varphi(x)$  è una funzione derivabile nell'intervallo  $a \leq x \leq b$ , allora il numero  $\Phi = \frac{\varphi(b) - \varphi(a)}{b - a}$  è un numero compreso tra i limiti superiore  $L$  ed inferiore  $l$  della  $\varphi'(x)$  nell'intervallo  $(a, b)$ . Ed anzi, se  $L > l$ , allora proprio  $L > \Phi > l$ , cioè  $\Phi$  non coincide nè con  $L$ , nè con  $l$ .*

B) (Teorema di Darboux). *Se  $\Phi$  è un tale numero compreso tra  $L$  ed  $l$ , esiste almeno un punto  $c$  dell'intervallo  $(a, b)$  tale che  $\varphi'(c) = \Phi$ .*

Dai due teoremi (A) e (B) segue l'ordinario teorema della media.

Qui dimostreremo che il teorema della media enunciato nella forma A) vale proprio per le funzioni additive più generali (mentre il teorema della media, enunciato nella forma usuale, è stato dimostrato soltanto con l'ipotesi restrittiva su ricordata); e ne dedurremo la risposta alla domanda 2°).

*Se  $f(T)$  è funzione additiva e derivabile dei domini  $T$  parziali di un dominio finito e misurabile  $J$ , e se  $L, l$  sono i limiti superiore ed inferiore dei valori  $f'(A)$  della derivata  $f'$  nei punti  $A$  di  $J$ , allora  $L \geq \frac{f(J)}{J} \geq l$ . Ed anzi, se  $L > l$ , è proprio  $L > \frac{f(J)}{J} > l$  (1).*

Supponiamo positiva la misura dei campi  $T$ . Indichiamo con  $\varepsilon$  un numero positivo arbitrario. La derivata di  $g(T) = f(T) - (L + \varepsilon)T$  vale

(1) Si suppone  $f$  derivabile anche sul contorno di  $J$  (ipotesi inutile se  $J$  è un segmento ad una dimensione).

$f' - L - \varepsilon$  ed è sempre negativa <sup>(1)</sup>. Io dico che anche  $g(T)$  può assumere soltanto valori negativi. Sia infatti  $T_1$  un dominio parziale tale che  $g(T_1) \geq 0$ . Scomponendo  $T_1$  in due domini parziali  $T_2, T'_2$  tali che  $T_1 = T_2 + T'_2$  sarà  $g(T_1) = g(T_2) + g(T'_2) \geq 0$ . Quindi almeno uno dei due addendi  $g(T_2), g(T'_2)$ , non è negativo. Sia p. es.  $g(T_2) \geq 0$ . Scomposto  $T_2$  in due campi parziali  $T_3, T'_3$ , almeno uno degli addendi  $g(T_3), g(T'_3)$  non è negativo. Sia p. es.  $g(T_3) \geq 0$ . E così via.

Possiamo facilmente determinare una legge di divisione in campi parziali, in guisa che i campi  $T_1, T_2, T_3$ , ecc., abbiano a comune un solo punto A, in altre parole in guisa che esista un punto A tale che la massima distanza da A ad un punto di  $T_n$  tenda a zero per  $n = \infty$ .

Allora  $g'(A)$  è anche il  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{g(T_n)}{T_n}$ , cioè è il limite di una frazione positiva o nulla. Sarebbe quindi  $g'(A) \geq 0$  contro quanto abbiamo osservato. È dunque  $g(T) < 0$ , cioè  $f(T) - (L + \varepsilon)T < 0$ , cioè  $\frac{f(T)}{T} < L + \varepsilon$ . Facendo tendere  $\varepsilon$  a zero, si trova  $\frac{f(T)}{T} \leq L$ . In modo analogo si trova  $\frac{f(T)}{T} \geq l$ .

Supponiamo ora  $L > l$ . Sostituendo, caso mai, lo studio della  $f(T) - LT$  a quello della  $f(T)$ , possiamo supporre  $L = 0$ , e quindi  $l$  negativo. Da quanto abbiamo già provato segue che per ogni campo parziale  $T$  è  $\frac{f(T)}{T} \leq 0$ , e quindi  $f(T) < 0$ . Sia, se possibile,  $\frac{f(J)}{J} = L$ , cioè  $f(J) = 0$ . Sia  $T_1$  un qualsiasi campo parziale, e  $T_2$  il campo complementare  $J - T_1$ .

Sarà  $f(T_1) \leq 0, f(T_2) \leq 0$ . Poichè  $0 = f(J) = f(T_1) + f(T_2)$ , sarà proprio  $f(T_1) = 0$ . Cioè la  $f$  sarà identicamente nulla. Altrettanto avverrà quindi di  $f'$  e di  $l$ . Sarebbe dunque, contro l'ipotesi,  $L = l$ .

Se ne deduce tosto la risposta alla seconda domanda col seguente teorema:

*Se due funzioni additive e derivabili  $f(T), g(T)$  hanno derivate (finite) uguali, esse sono uguali.*

Infatti, dalla  $f' = g'$  si deduce che  $f(T) - g(T)$  ha derivata nulla. I limiti superiore ed inferiore di tale derivata sono dunque nulli. Per il teorema precedente è dunque  $f(T) - g(T) = 0$ , cioè  $f(T) = g(T)$ .

Questo risultato si può riguardare come punto di partenza per la ricerca delle funzioni primitive di una funzione data: ricerca che ha così intimi contatti con la teoria degli integrali multipli. E resta in modo affatto elementare reso evidente il legame fra tale teoria, e quella degli ordinari integrali definiti.

(1) Qui si suppone  $L$  finito. Se fosse  $L = +\infty$ , ogni dimostrazione sarebbe evidentemente superflua.

Fisica matematica. — *Sulla propagazione di onde elettromagnetiche in un conduttore toroidale*. Nota di A. SIGNORINI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

§ 1. In questa Nota, e in un'altra che le farà immediatamente seguito, mi occupo della propagazione di onde elettromagnetiche in un conduttore metallico toroidale, assumendo a caratterizzare la dipendenza dal tempo un fattore complesso del tipo  $e^{i\omega t}$  ( $\omega$  cost. reale) e supponendo il campo elettromagnetico identico in tutti i piani meridiani del toro <sup>(1)</sup>. Subordinatamente a tali ipotesi, riferisco la mia ricerca alla propagazione d'onde che in corrispondenza ad un valore prefissato dell'intensità efficace della corrente, minimizza il valor medio (rispetto al tempo) del calore di Joule (relativo a un tratto qualunque del conduttore): cioè alla propagazione d'onde che al crescere indefinito del raggio della circonferenza direttrice del toro <sup>(2)</sup>, si riduce alla propagazione che viene ordinariamente assunta come tipica nel caso di un conduttore cilindrico (a sezione circolare).

Di una tale propagazione è facile provare l'unicità: della sua effettiva esistenza non do in questo lavoro una dimostrazione rigorosa altro che nel caso particolare dei campi stazionari, e ammettendola senz'altro pel caso generale, determino un'espressione del campo elettromagnetico che ha valore tutte le volte che il toro sia sottile, cioè sia piccolo il rapporto  $\varphi$  tra il raggio della sua sezione meridiana e il raggio della sua circonferenza direttrice. Per brevità non sto qui a riassumere i risultati cui così pervengo, e mi limito a rilevare che per la propagazione d'onde in questione il distacco dalle formole relative al caso cilindrico si manifesta per quel che riguarda gli elementi locali del campo elettromagnetico (forza elettrica, magnetica, ecc.), appena si tenga conto di quantità dell'ordine di grandezza di  $\varphi$ : per quel che riguarda gli elementi globali (calore di Joule, resistenza efficace, autoinduzione ecc.), solo quando si tenga conto anche di quantità dell'ordine di grandezza di  $\varphi^2$ .

Aggiungerò infine, rimandando di questo la dimostrazione a un prossimo lavoro, che la teoria delle funzioni di linea dà modo di trasportare inalterate tutte le formole stabilite al caso generale di un tubo conduttore sottile (a sezione circolare, ma) a direttrice qualunque: colla sola avvertenza

<sup>(1)</sup> Ciò che dal lato matematico è perfettamente compatibile colla forma delle equazioni del campo, e fisicamente è giustificato tutte le volte che la lunghezza d'onda relativa alla propagazione considerata sia grandissima rispetto alle dimensioni del conduttore.

<sup>(2)</sup> V. A. Signorini, *Sulla propagazione di onde elettromagnetiche in un conduttore cilindrico*. Questi Rend., vol. XXIII, serie 5<sup>a</sup>, 1° sem.



di sostituire in esse al raggio della circonferenza direttrice del toro. il raggio di curvatura della direttrice del conduttore, relativo alla sezione cui le formule stesse hanno da essere riferite.

S 2. Siano:  $C$  la circonferenza direttrice del toro;  $a$  il suo raggio;  $s$  l'arco di  $C$  contato da un'origine arbitraria;  $P$  un punto qualunque del toro;  $C$  la sua proiezione su  $C$ ;  $S$  la sezione normale del toro condotta per  $C$ ;  $b$  il raggio di  $S$ ;  $n$  la normale ad  $S$  orientata concordemente al verso positivo di  $C$ . Riferito il piano di  $S$  ad un sistema di coordinate polari di origine  $C$ , assumendo il raggio di  $C$  (orientato verso il centro) come raggio polare, e contando le anomalie in verso destrorso rispetto al verso positivo di  $C$ , siano infine  $r$ ,  $\vartheta$  i valori di tali coordinate in  $P$ . Posto:

$$\varphi = \frac{b}{a} \quad \varrho = \frac{r}{b}$$

riferiamo le equazioni dell'elettrodinamica al sistema di coordinate curvilinee ( $s$ ,  $\varrho$ ,  $\vartheta$ ). Dentro il toro, supposto il campo elettromagnetico indipendente da  $s$  e trascurando le correnti di spostamento, le equazioni di Heaviside-Hertz

$$\frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} = \text{rot } \mathbf{H} \quad - \frac{\mu}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \text{rot } \mathbf{E}$$

assumono allora, con ovvio significato dei simboli, la forma seguente (1):

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{4\pi\sigma b}{c} E_n &= \frac{1}{\varrho} \left\{ \frac{\partial(\varrho H_s)}{\partial \varrho} - \frac{\partial H_\varrho}{\partial \vartheta} \right\} \\ \frac{4\pi\sigma b}{c} E_\varrho &= \frac{1}{\varrho(1 - \varrho\varphi \cos \vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \{ H_n(1 - \varrho\varphi \cos \vartheta) \} \\ \frac{4\pi\sigma b}{c} E_s &= \frac{-1}{1 - \varrho\varphi \cos \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varrho} \{ H_n(1 - \varrho\varphi \cos \vartheta) \}, \end{aligned} \right.$$

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} - \frac{\mu b}{c} \frac{\partial H_n}{\partial t} &= \frac{1}{\varrho} \left\{ \frac{\partial(\varrho E_s)}{\partial \varrho} - \frac{\partial E_\varrho}{\partial \vartheta} \right\} \\ - \frac{\mu b}{c} \frac{\partial H_\varrho}{\partial t} &= \frac{1}{\varrho(1 - \varrho\varphi \cos \vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \{ E_n(1 - \varrho\varphi \cos \vartheta) \} \\ - \frac{\mu b}{c} \frac{\partial H_s}{\partial t} &= \frac{-1}{1 - \varrho\varphi \cos \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varrho} \{ E_n(1 - \varrho\varphi \cos \vartheta) \}. \end{aligned} \right.$$

(1) V. A. Signorini, *Resistenza effettiva e resistenza ohmica*. Questi Rend., vol. XXV, ser. 5ª, 1° sem.

Evidentemente si può sempre soddisfare a queste equazioni ponendo, qualunque siano  $P$  e  $t$ :

$$(3) \quad E_p = E_z = H_n = 0.$$

§ 3. Supposto il campo elettromagnetico non stazionario, assumiamo a caratterizzare la dipendenza dal tempo un fattore complesso del tipo  $e^{i\nu t}$  ( $\nu$  cost. reale  $\neq 0$ ) e poniamo

$$k = \sqrt{\frac{-4\pi i \mu r \sigma}{c^2}} = \frac{1-i}{\sqrt{2}} |k|.$$

Nel toro si avrà così una propagazione di onde elettromagnetiche  $P$ , il cui studio quando valgono le (3) si ridurrà essenzialmente a quello dell'unica equazione

$$(4) \quad \frac{1}{\varrho^2} \frac{\partial^2 E_n}{\partial \varrho^2} + \frac{\partial^2 E_n}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial E_n}{\partial \varrho} - \\ - \varphi \frac{\cos \vartheta \frac{\partial E_n}{\partial \varrho} - \frac{1}{\varrho} \sin \vartheta \frac{\partial E_n}{\partial \vartheta}}{1 - \varrho \varphi \cos \vartheta} - \frac{\varphi^2 E_n}{(1 - \varrho \varphi \cos \vartheta)^2} + b^2 k^2 E_n = 0,$$

ottenuta eliminando (per derivazione rispetto a  $t$ )  $H_p$  ed  $H_z$  tra la (1)<sub>1</sub> e le (2)<sub>2</sub>, (2)<sub>3</sub>.

§ 4. Siano  $E^{(m)}$ ,  $H^{(m)}$  i valori di  $E$  e di  $H$  relativi ad una propagazione d'onde  $P_m$  (supposta esistente) che in corrispondenza ad un determinato valore  $J$  dell'intensità efficace della corrente (<sup>1</sup>):

$$J_{eff} = \sigma \sqrt{\frac{\nu}{2\pi} \int_0^{2\pi} dt \left[ R_e \int_S E_n dS \right]^2} = \frac{\sigma}{\sqrt{2}} \left| \int_S E_n dS \right|$$

minimizzi il valore medio rispetto a  $t$  del calore di Joule relativo a una qualunque sezione normale del conduttore. Siccome nel sistema di coordinate curvilinee ( $z, \varrho, \vartheta$ ) l'elemento del volume è espresso da  $dr d\varrho d\vartheta \varrho (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta)$ , avremo, come espressione di tale valore medio:

$$Q = \frac{\sigma \nu}{2\pi} \int_0^{2\pi} dt \int_S \{ R_e^2(E_n) + R_e^2(E_z) + R_e^2(E_p) \} (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS = \\ = \frac{\sigma}{2} \int_S \{ |E_n|^2 + |E_z|^2 + |E_p|^2 \} (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS$$

(<sup>1</sup>) Adottiamo fin da ora i simboli consueti  $R_e(a)$ ,  $I_m(a)$  per rappresentare rispettivamente la parte reale e la parte immaginaria di una quantità complessa  $a$ : talvolta però ci sarà più comodo scrivere  $a'$ ,  $a''$  al posto di  $R_e(a)$ ,  $I_m(a)$ .

Evidentemente dovrà essere:  $E_p^{(m)} = E_s^{(m)} = (H_n^{(m)} = 0)$ . È poi facile convincersi che non può esistere più di una propagazione d'onde che soddisfi alla condizione voluta <sup>(1)</sup> (quando si considerino, naturalmente, come identici

<sup>(1)</sup> Supposto invero che ne esistano due,  $P_m^{(1)}$  e  $P_m^{(2)}$ , siano  $E_1^{(m)}$ ,  $E_2^{(m)}$  i valori ad esse relativi di  $E_n$ . In base alla condizione

$$J = J_{eff} = \frac{\sigma}{\sqrt{2}} \left| \int_S E_1^{(m)} dS \right| = \frac{\sigma}{\sqrt{2}} \left| \int_S E_2^{(m)} dS \right|$$

potremo sempre ammettere che sia

$$\int_S E_1^{(m)} dS = \int_S E_2^{(m)} dS,$$

onde, stante la linearità della (4) rispetto ad  $E_n$ , qualunque sia la costante (complessa)  $\gamma$ , si avrà una propagazione d'onde corrispondente al valore  $J$  dell'intensità efficace, assumendo

$$E_p = E_s = 0 \quad E_n = E_1^{(m)} + \gamma(E_2^{(m)} - E_1^{(m)}).$$

Per una tale propagazione, posto

$$\gamma = \gamma' + i\gamma'' \quad \int_S E_1^{(m)} \{ \bar{E}_2^{(m)} - \bar{E}_1^{(m)} \} (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS = I' + iI''$$

è

$$Q = \frac{\sigma}{2} \left\{ \int_S |E_1^{(m)}|^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS + 2(\gamma' I' + \gamma'' I'') + \right. \\ \left. + (\gamma'^2 + \gamma''^2) \int_S |E_2^{(m)} - E_1^{(m)}|^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS \right\}.$$

In conseguenza (al variare di  $\gamma'$  e  $\gamma''$ )  $Q$  assumerà anche il valore (minimo):

$$Q = \frac{\sigma}{2} \left\{ \int_S |E_1^{(m)}|^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS - \frac{I'^2 + I''^2}{\int_S |E_2^{(m)} - E_1^{(m)}|^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS} \right\}.$$

Non potendo, per ipotesi, essere mai

$$Q < \frac{\sigma}{2} \int_S |E_1^{(m)}|^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS,$$

ciò porta di conseguenza  $I' = I'' = 0$ , e successivamente:

$$\int_S |E_2^{(m)}|^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS = \int_S |E_1^{(m)}|^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS + \\ + \int_S |E_2^{(m)} - E_1^{(m)}|^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS.$$

E questo è inconciliabile coll'ipotesi che  $P_m^{(1)}$  e  $P_m^{(2)}$  corrispondano allo stesso valore del calore di Joule, se non è:

$$\int_S |E_2^{(m)} - E_1^{(m)}|^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS = 0,$$

cioè, (dal momento che essendo  $\nu \neq 0$  il campo elettrico individua il campomagnetico)

se  $P_m^{(1)}$  e  $P_m^{(2)}$  non coincidono.

due campi elettromagnetici che possano dedursi l'uno dall'altro moltiplicando  $\mathbf{E}$  ed  $\mathbf{H}$  solo per una costante complessa di modulo 1).

§ 5. Ammettiamo che esista una  $P_m$  per ogni valore di  $(\nu, \mu, \sigma, b, e) \varphi$ : ammettiamo ulteriormente che sia possibile porre

$$(5) \quad E_n^{(m)} = e^{i\nu t} \sum_i \varphi^i e_i = e^{i\nu t} \sum_i \varphi^i \sum_{\mathbf{I}} e_{i\mathbf{I}} \cos l\vartheta,$$

ove le  $e_{i\mathbf{I}}$  (le  $e_i$ ) dipendono da  $q$  (da  $q$  e  $\vartheta$ ) ma non da  $\varphi$ , e, almeno dentro il toro, sono funzioni regolari dei loro argomenti.

Il valore di  $Q$  corrispondente a  $P_m$  sarà allora espresso da <sup>(1)</sup>:

$$(6) \quad Q^{(m)} = \frac{\sigma}{2} \left\{ \int_S e_0 \bar{e}_0 dS + \varphi \int_S (e_0 \bar{e}_1 + e_1 \bar{e}_0 - q \cos \vartheta e_0 \bar{e}_0) dS + \right. \\ \left. + \varphi^2 \int_S (e_0 \bar{e}_2 + e_1 \bar{e}_1 + e_2 \bar{e}_0 - q \cos \vartheta [e_0 \bar{e}_1 + e_1 \bar{e}_0]) dS + \dots \right\}.$$

Introducendo nella (4) l'espressione (5) di  $E_n^{(m)}$ , sviluppando il primo membro in serie ordinata per le potenze di  $\varphi$  ed eguagliando a zero i coefficienti delle singole potenze di  $\varphi$ , si trova:

$$(7) \quad \frac{1}{q^2} \frac{\partial^2 e_0}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial^2 e_0}{\partial q^2} + \frac{1}{q} \frac{\partial e_0}{\partial q} + k^2 b^2 e_0 = 0$$

$$(8) \quad \frac{1}{q^2} \frac{\partial^2 e_1}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial^2 e_1}{\partial q^2} + \frac{1}{q} \frac{\partial e_1}{\partial q} + k^2 b^2 e_1 = \cos \vartheta \frac{\partial e_0}{\partial q} - \sin \vartheta \frac{1}{q} \frac{\partial e_0}{\partial \vartheta}$$

$$(9) \quad \frac{1}{q^2} \frac{\partial^2 e_2}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial^2 e_2}{\partial q^2} + \frac{1}{q} \frac{\partial e_2}{\partial q} + k^2 b^2 e_2 = \\ = q \cos \vartheta \left\{ \cos \vartheta \frac{\partial e_0}{\partial q} - \sin \vartheta \frac{1}{q} \frac{\partial e_0}{\partial \vartheta} \right\} + \cos \vartheta \frac{\partial e_1}{\partial q} - \sin \vartheta \frac{1}{q} \frac{\partial e_1}{\partial \vartheta} + e_0$$

ecc. ecc.

Vedremo nei prossimi paragrafi che queste equazioni forniscono per ciascuna delle  $e_{0\mathbf{I}}, e_{1\mathbf{I}}, e_{2\mathbf{I}}, \dots$  un'espressione in cui resta indeterminata solo una costante d'integrazione  $\delta_{i\mathbf{I}}$  ( $i = 0, 1, 2, \dots$ ), da supporre, come le  $e_{i\mathbf{I}}$ , indipendente da  $\varphi$ . La determinazione delle  $\delta$  dovrà, naturalmente, essere eseguita in base alle condizioni che definiscono la  $P_m$ . A questo scopo osser-

<sup>(1)</sup> Si osservi che le  $e_i$  sono necessariamente da supporre funzioni pari di  $\vartheta$ , perchè, come è subito visto, la  $P_m$ , in conseguenza della sua unicità, deve risultare simmetrica rispetto al piano della circonferenza direttrice del toro.

Qui e nel seguito il soprassegno sta ad indicare, come è di consuetudine, il passaggio da una quantità complessa alla sua coniugata.



veremo in primo luogo che subordinatamente alla (5) si ha

$$J_{eff} = \frac{\sigma}{\sqrt{2}} \left| \sum_i^{\infty} \varphi_i \int_S e_i dS \right| = \left| \sum_i^{\infty} \varphi_i \int_S e_{i0} dS \right|,$$

onde la condizione

$$(10) \quad J_{eff} = J$$

sarà soddisfatta qualunque sia  $\varphi$ , allora e allora soltanto che le  $\delta$  siano scelte in modo che risulti:

$$(11) \quad J = \frac{\sigma}{\sqrt{2}} \left| \int_S l_{00} dS \right| \quad (12) \quad \int_S l_{i0} dS = 0 \quad (i = 1, 2, \dots).$$

In corrispondenza a ciò, cercheremo di individuare le singole  $\delta$  con un procedimento d'esclusione. Precisamente, scarteremo quei valori delle  $\delta$  pei quali si sia potuto riconoscere che, anche solo per uno speciale valore di  $\varphi$ , non minimizzano  $Q^{(m)}$  subordinatamente alle (11) e (12): e quando accada che dagli scarti fatti non rimanga escluso per una delle  $\delta$  altro che un valore ben determinato e finito, riterremo senz'altro che esso sia il valore cercato di tale  $\delta$ . Questo procedimento, come vedremo, risulta sufficiente alla determinazione completa della  $H_n^{(m)}$ , almeno nell'ordine d'approssimazione cui limiteremo la nostra ricerca: ma non è da tacere che le ipotesi già fatte riguardo all'esistenza e alla proprietà della  $P_m$  non sono sufficienti a giustificarlo rigorosamente. Del resto, fin da quando abbiamo ammessa senza dimostrazione l'esistenza della  $P_m$ , ci siamo posti da un punto di vista essenzialmente euristico, rinunciando a svolgere la ricerca in modo che non si prestasse ad alcuna obbiezione di carattere rigorista.

§ 6. Dalla (7), posto  $x = kbq$ , segue

$$\frac{d^2 e_{0l}}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{de_{0l}}{dx} + \left(1 - \frac{l^2}{x^2}\right) e_{0l} = 0 \quad (l = 0, 1, \dots)$$

onde  $e_{0l}$ , dovendo anche per ( $q = 0$ , cioè)  $x = 0$ , mantenersi finita, risulta espressa, come è ben noto, da:

$$l_{0l} = \delta_{0l} J_l(x) \quad (l = 0, 1, \dots).$$

La (11) fornisce per la  $\delta_{00}$ :

$$|\delta_{00}| = \frac{\sqrt{2} J}{\sigma \left| \int_S J_0(x) dS \right|},$$

donde è per noi lecito dedurre <sup>(1)</sup>

$$(13) \quad \delta_{00} = \frac{1/\sqrt{2} J}{\sigma \int_s J_0(x) dS} = \frac{J 1/\sqrt{2} k}{2\pi \sigma b J_1(kb)}.$$

D'altra parte <sup>(2)</sup>  $Q^{(m)}$  non potrà per  $\varphi = 0$  assumere il minimo valore compatibile colla (10) altro che quando sia

$$\delta_{0l} = 0 \quad (l \geq 1).$$

Sarà dunque da assumere

$$(14) \quad e_0 = \delta_{00} J_0(x) = \frac{J 1/\sqrt{2} k}{2\pi \sigma b J_1(kb)} J_0(x).$$

§ 7. Dalla (7) tenendo conto della (14), si ha

$$(15) \quad \frac{d^2 e_{1l}}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{de_{1l}}{dx} + \left(1 - \frac{l^2}{x^2}\right) e_{1l} = 0 \quad (l \neq 1)$$

$$(16) \quad \frac{d^2 e_{11}}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{de_{11}}{dx} + \left(1 - \frac{1}{x^2}\right) e_{11} = -K_{10}'(x)$$

ove si è posto

$$K = -\frac{\delta_{00}}{kb}.$$

Dalla (15) risulta subito

$$e_{1l} = \delta_{1l} J_l(x),$$

e in conseguenza la (11) dà

$$\int_s e_{10} dS = \frac{2\pi \delta_{10}}{k^2} \int_0^{kb} J_0(x) x dx = \frac{2\pi \delta_{10}}{k} b J_1(kb) = 0,$$

cioè, la  $J_n(x)$  non avendo mai radici complesse <sup>(3)</sup>,  $\delta_{10} = 0$ . Dalle (16) si ottiene poi <sup>(4)</sup>:

<sup>(1)</sup> Cfr. § 4 in fine.

<sup>(2)</sup> Ved. loc. cit. <sup>(2)</sup> a pag. 1.

<sup>(3)</sup> Cfr., ad es., Riemann-Weber, *Die Partiellen differential-Gleichungen der Mathematischen-Physik*, Bd. I, § 74.

<sup>(4)</sup> Fin da questo punto è forse utile rilevare che, qualunque sia  $n$ :

1°) valgono le ben note identità

$$\frac{2(n-1)J_{n-1}(x)}{x} = J_{n-2}(x) + J_n(x) \quad \frac{2dJ_{n-1}(x)}{dx} = J_{n-1}(x) - J_n(x);$$

2°) l'equazione

$$\frac{d^2 e(x)}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{de(x)}{dx} + e \left(1 - \frac{n^2}{x^2}\right) = 0$$

$$\begin{aligned} e_{11} &= J_1(x) \left\{ \delta_{11} - K \int_0^x \frac{dx'}{x' J_1^2(x')} \int_0^{x'} x'' J_1^2(x'') dx'' \right\} = \\ &= J_1(x) \left\{ \delta_{11} - K \int_0^x \frac{dx'}{x' J_1^2(x')} \cdot \frac{x'}{2} J_1^2(x') \frac{d}{dx'} \left[ x' \frac{J_2(x')}{J_1(x)} \right] \right\} = \\ &= (\delta_{11} - K) J_1(x) + \frac{Kx}{2} J_0(x). \end{aligned}$$

Se ne conclude, la  $e_1$  è del tipo:

$$(17) \quad e_1 = \cos \vartheta \left\{ (\delta_{11} - K) J_1(x) + \frac{Kx}{2} J_0(x) \right\} + \sum_{l=2}^{\infty} \delta_{1l} \cos l\vartheta J_l(x).$$

§ 8. Dalla (9) in base alle (14), (17) segue

$$\begin{aligned} \frac{d^2 e_{20}}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{de_{20}}{dx} + e_{20} &= \frac{1}{2kbx} \frac{d}{dx} \left\{ x e_{11} + \frac{x^2}{kb} e_{00} \right\} = \\ &= \frac{1}{2kbx} \frac{d}{dx} \left\{ (\delta_{11} - K) J_1(x) x + \frac{3K}{2} x^2 J_0(x) \right\}, \end{aligned}$$

essendo soddisfatta da  $e(x) = J_n(x)$ , l'integrale più generale dell'equazione

$$\frac{d^2 e(x)}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{de(x)}{dx} + e \left( 1 - \frac{n^2}{x^2} \right) = F(x)$$

che si mantenga finito per  $x=0$ , è dato da

$$e(x) = J_n(x) \left\{ \delta + \int_0^x \frac{dx'}{x' J_n^2(x')} \int_0^{x'} x'' F(x'') J_n(x'') dx'' \right\};$$

2°) dalla formola ben nota

$$2\alpha \int_0^1 \rho J_n^2(\alpha \rho) d\rho = J_n(\alpha) J_{n+1}(\alpha) + \alpha [J'_{n+1}(\alpha) J_n(\alpha) - J'_n(\alpha) J_{n+1}(\alpha)],$$

segue

$$\begin{aligned} \int_0^{x'} x'' J_n^2(x'') dx'' &= \frac{x'}{2} \left\{ J_n(x') J_{n+1}(x') + x' [J'_{n+1}(x') J_n(x') - J'_n(x') J_{n+1}(x')] \right\} = \\ &= \frac{x'}{2} J_n^2(x') \frac{d}{dx'} \left( \frac{x' J_{n+1}(x')}{J_n(x')} \right). \end{aligned}$$

donde risulta

$$\begin{aligned}
 e_{20} &= J_0(x) \left\{ \delta_{20} + \frac{1}{2kb} \int_0^x \frac{dx'}{x' J_0^2(x')} \int_0^{x'} J_0(x) \times \right. \\
 &\quad \left. \times \frac{d}{dx} \left[ (\delta_{11} - K) J_1(x) x + \frac{3K}{2} x^2 J_0(x) \right] \right\} = \\
 &= J_0(x) \left\{ \delta_{20} + \frac{1}{2kb} \int_0^x \frac{dx'}{x' J_0^2(x')} \times \right. \\
 &\quad \left. \times \int_0^{x'} \left[ x'' J_0^2(x'') (\delta_{11} + 2K) - \frac{3}{2} K x''^2 J_0(x'') J_1(x'') \right] dx'' = \right. \\
 &= J_0(x) \left\{ \delta_{20} + \frac{1}{2kb} \int_0^x \frac{dx'}{x' J_0^2(x')} \times \right. \\
 &\quad \left. \times \left[ \frac{3x'^2}{4} J_0^2(x') + \left( \delta_{11} + \frac{K}{2} \right) \int_0^x x'' J_0^2(x'') dx'' \right] \right\} = \\
 &= \delta_{20} J_0(x) + \frac{1}{4kb} \left( \delta_{11} + \frac{K}{2} \right) x J_1(x) + \frac{3K}{16kb} x^2 J_0(x).
 \end{aligned}$$

Per la (12) la  $\delta_{20}$  dovrà essere determinata (in funzione di  $\delta_{11}$ ) in modo da soddisfare l'equazione

$$0 = \int_0^{kb} e_{20} x dx = \int_0^{kb} x \left\{ \delta_{20} J_0(x) + \frac{1}{4kb} \left( \delta_{11} + \frac{K}{2} \right) x J_1(x) + \right. \\
 \left. + \frac{3K}{16kb} x^2 J_0(x) \right\}.$$

Siccome è

$$\begin{aligned}
 \int_0^{kb} J_0(x) x dx &= kb J_1(kb) \\
 \int_0^{kb} x^2 J_1(x) dx &= -k^2 b^2 J_0(kb) + 2kb J_1(kb) \\
 \int_0^{kb} x^3 J_0(x) dx &= 2k^2 b^3 J_0(kb) + kb J_1(kb) (k^2 b^2 - 4),
 \end{aligned}$$

ciò dà senza difficoltà

$$\delta_{20} = -\frac{J_2(kb)}{4J_1(kb)} (\delta_{11} - K) - \frac{3\delta_{00}}{16} :$$

e in conseguenza

$$\begin{aligned}
 (18) \quad \delta_{20} &= J_0(x) \left\{ \frac{K - \delta_{11}}{4} \frac{J_2(kb)}{J_1(kb)} - \frac{3\delta_{00}}{16} \right\} + \\
 &\quad + \frac{x J_1(x)}{4kb} \left( \delta_{11} + \frac{K}{2} \right) + \frac{x^2 J_0(x) 3K}{16kb}.
 \end{aligned}$$



**Astronomia.** — *Sulla osservazione meridiana delle stelle quasi fondamentali.* Nota di GIOVANNI ZAPPA, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

L'osservazione delle stelle fondamentali e delle quasi fondamentali, destinata alla determinazione delle loro posizioni assolute o quasi assolute, è eseguita in un numero straordinariamente piccolo di Osservatori, perchè rarissimi sono gli strumenti meridiani di tal bontà ed in tali condizioni da poter essere usati per tale scopo. Per le quasi fondamentali soccorrono le osservazioni differenziali in zona quando siano eccellenti, e quindi eseguite con strumenti ottimi od ottimamente studiati: ma il procedimento fino ad ora tenuto per esse può venir oggi utilmente modificato in modo da aver non solo risultati migliori con gli strumenti buoni, ma altresì risultati preziosi anche con strumenti mediocri; cosicchè la maggior parte degli strumenti meridiani oggi in uso potrà contribuire alla costruzione del catalogo di fondamentali dell'avvenire immediato, vale a dire di quel catalogo che conterrà, oltre alle attuali fondamentali con posizioni migliori, le stelle che oggi si devono considerare soltanto come quasi fondamentali. La base essenziale di questa modificazione è nel « Preliminar General Catalogue » di L. Boss, e in determinate particolarità di esso, non comuni a nessun catalogo precedente. Questo catalogo, pubblicato circa quattro anni or sono, contiene le posizioni normali, cioè le posizioni più probabili che si possono dedurre dalle osservazioni, fino ad ora eseguite, di oltre 6000 stelle sparse per i due emisferi, nelle quali sono comprese le fondamentali di Boss stesso, mentre le altre sono stelle con coordinate di poco inferiori in precisione a quelle delle fondamentali, cioè sono, come si dicono, quasi fondamentali. Per ogni stella (e questa è la nuova caratteristica importante del catalogo) è dato l'errore probabile di ciascuna coordinata per il 1910.0 e gli elementi per ottenere lo stesso errore per gli anni precedenti e seguenti (errore probabile dei moti propri), cioè sono dati i mezzi per una stima completa dell'esattezza probabile di ciascuna posizione.

Sulla base dell'errore probabile di Boss si possono distinguere le sue fondamentali dalle altre sue stelle, nel senso che quelle sono nel loro complesso le stelle le quali hanno un errore probabile per ciascuna coordinata  $\leq 0''12$  ed una buona parte di quelle che hanno un tale errore  $\leq 0''16$ . Questo limite non nitido dipende dal fatto che la scelta delle fondamentali fu fatta da L. Boss anche in base ad un concetto di uniforme distribuzione; ma questo criterio è pel momento un criterio di comodità per fornire punti di riferimento in tutte le regioni del cielo e per richiamare l'attenzione degli astro-

nomi, che si dedicano a migliorare le posizioni delle fondamentali, su quelle stelle che più sono adatte ad esser tenute oggi e domani come fondamentali (domani potranno esser, più esattamente, fondamentali di prima classe). Ma se vogliamo dire, come ci occorre anche per quel che segue, che si devono ritenere come fondamentali le stelle che hanno le coordinate d'una precisione determinata, possiamo stabilire di chiamar fondamentali le stelle che hanno un errore probabile per ciascuna coordinata  $< 0''.15$ . Oltre queste stelle, il cui numero supera di poco il migliaio, si hanno nel P. G. C. quasi cinquemila stelle che hanno l'errore probabile di ciascuna coordinata minore di  $0''.30$ , ed altre poche che superano questo limite. Ora, per quasi tutte queste cinquemila stelle valgono le osservazioni differenziali, e con esse è possibile, anche con mezzi modesti, quando si eseguiscano osservazioni appropriate, ottenere posizioni che possano esser utilmente considerate nello studio di quelle stelle per la formazione del prossimo catalogo di fondamentali.

La maggior parte dei cerchi meridiani, migliorata per alcuni la collocazione, sono certo in condizione di dare buone osservazioni differenziali in una zona di 10 gradi in declinazione per regioni di  $3^h$  di ascensione retta, intendendosi, con questo, che anche gli errori strumentali possono esser determinati con la precisione sufficiente per riferire un astro della regione al baricentro di alcuni altri distribuiti abbastanza uniformemente nella regione stessa. Ora in una zona di 10 gradi si contano in media 300 stelle del P. G. C.; nelle zone vicine al polo il numero sarà molto minore: nelle regioni vicino all'equatore, un poco più forte. Se, per essere esatti, consideriamo le zone, anzichè di un numero eguale di gradi in declinazione, a intervalli uguali di  $\sin \delta$  (zone di uguale superficie sulla sfera), per una distribuzione uniforme nel cielo dovremo avere un numero costante di stelle. Dividiamo dunque la mezza sfera in zone in cui  $\sin \delta$  abbia un'escursione di 0.10, e avremo le zone seguenti:

da  $0^\circ$  a  $6^\circ$ , da  $6^\circ$  a  $12^\circ$ , da  $12^\circ$  a  $18^\circ$ , da  $18^\circ$  a  $24^\circ$ , da  $24^\circ$  a  $30^\circ$ , ciascuna di  $6^\circ$ ; da  $30^\circ$  a  $37^\circ$ , di  $7^\circ$ ,; da  $37^\circ$  a  $45^\circ$ , da  $45^\circ$  a  $53^\circ$ , ciascuna di  $8^\circ$ ; da  $53^\circ$  a  $64^\circ$ , di  $11^\circ$ , e l'ultima da  $64^\circ$  a  $90^\circ$ .

Queste zone contengono all'incirca 300 stelle del P. G. C. e sono tutte di tal larghezza da esser considerate non troppo ampie, fuorchè l'ultima, che escluderemo, anche perchè le nostre considerazioni non si applicano alle osservazioni troppo vicine ai poli. Ora, 300 stelle danno, per ogni 3 ore, 38 stelle circa, vale a dire una stella ogni cinque minuti di ascensione retta: si ha dunque un materiale non scarso per una osservazione continuata, anche se ammettiamo che per la non uniforme distribuzione delle stelle il programma di osservazione possa comprendere solo 25 stelle.

I coefficienti degli errori di orientamento per tali zone differiscono, a una latitudine di  $46^\circ$ , e, si può dire, a tutte le latitudini degli Osservatori

boreali, dal valore medio di ciascuna zona dell'importo della tabella seguente:

zona	limite	collim.	azimut	inclin.	zona	limite	collim.	azimut	inclin.
1 <sup>a</sup>	0° + 6°	0.00	0.04	0.04	6 <sup>a</sup>	+ 30° + 37°	0.05	0.06	0.06
2 <sup>a</sup>	+ 6 + 12	01	04	04	7 <sup>a</sup>	+ 37 + 45	08	09	08
3 <sup>a</sup>	+ 12 + 18	01	04	04	8 <sup>a</sup>	+ 45 + 53	12	11	12
4 <sup>a</sup>	+ 18 + 24	02	04	04	9 <sup>a</sup>	+ 53 + 64	31	25	26
5 <sup>a</sup>	+ 24 + 30	03	05	05					

Se poniamo la condizione di tener conto dell'effetto degli errori che superino  $0^s.005 \cos \delta$ , si devono conoscere le costanti strumentali tenute costanti durante ciascuna sera, con l'approssimazione che segue:

zona	limite	collim.	azimut	inclin.	zona	limite	collim.	azimut	inclin.
1 <sup>a</sup>	0° + 6°	2 <sup>a</sup> .	0 <sup>a</sup> .1	0 <sup>a</sup> .1	6 <sup>a</sup>	+ 30° + 37°	0 <sup>a</sup> .1	0 <sup>a</sup> .1	0 <sup>a</sup> .1
2 <sup>a</sup>	+ 6 + 12	0.5	0.1	0.1	7 <sup>a</sup>	+ 37 + 45	0.1	0.1	0.1
3 <sup>a</sup>	+ 12 + 18	0.5	0.1	0.1	8 <sup>a</sup>	+ 45 + 53	0.07	0.07	0.07
4 <sup>a</sup>	+ 18 + 24	0.3	0.1	0.1	9 <sup>a</sup>	+ 53 + 64	0.03	0.04	0.04
5 <sup>a</sup>	+ 24 + 30	0.2	0.1	0.1					

e per le zone australi che possono esser osservate negli Osservatori boreali valgono i numeri della zona 1<sup>a</sup>. La precisione così determinata è tale che essa, ed anche una maggiore, può esser facilmente ottenuta col maggior numero degli strumenti meridiani. E le eventuali variazioni delle costanti durante ciascuna sera, per le quali la precisione definita non basta, potranno venir scoperte o meglio determinate nel modo che vedremo da ultimo.

Continuando a trattare della determinazione dell'ascensione retta, veniamo al punto più importante: la correzione dell'orologio. Si osservano, come si è detto, 25 stelle del P. G. C. ciascuna sera; di esse,  $\frac{1}{5}$  è di fondamentali, e il resto con un errore probabile variabile da 0".15 a 0".30. L'errore dell'orologio deve esser determinato con tutte le 25 stelle, tenuto conto del loro errore probabile, e non, come sinora si è fatto, con le sole fondamentali; in altre parole, ciascuna quasi fondamentale sia riferita al baricentro pesato delle 25 stelle, non al baricentro semplice delle sole fondamentali. Sia 0".35 sec  $\delta$  l'errore probabile di un passaggio, osservato con uno degli strumenti medii, di un passaggio osservato, intendiamo, non di una ascensione

retta conclusa, vale a dire, sia valutato tenendo conto dell'errore di osservazione e dell'errore di riduzione per le costanti strumentali e non di quello del punto di riferimento, di modo che l'osservazione di ciascuna stella darà luogo ad un valore del  $\Delta t$ , uguale alla differenza tra l'ascensione retta di L. Boss e il tempo osservato e corretto, il cui errore probabile sarà

$$\sqrt{0''.35^2 + a^2} \sec \delta$$

se  $a$  è l'errore probabile dell'ascensione retta del P. G. C. Dividiamo ora, per semplicità, le stelle del P. G. C. in tre classi; nella prima poniamo quelle che abbiamo definito come fondamentali, e ad esse attribuiamo un errore probabile medio di

$$0''.12 \sec \delta;$$

in una seconda classe poniamo quelle con errore probabile da  $0''.15$  a  $0''.24$ , alle quali attribuiamo un errore probabile medio di

$$0''.19 \sec \delta;$$

e in una terza classe poniamo tutte le altre e diamo ad esse un errore probabile di

$$0''.27 \sec \delta.$$

All'ingrosso, possiamo dire che  $\frac{1}{5}$  delle stelle osservate sarà della prima classe,  $\frac{2}{5}$  della seconda, e  $\frac{2}{5}$  della terza. Allora i valori dei  $\Delta t$  delle tre classi avranno un errore probabile rispettivo di  $0''.37 \sec \delta$ ,  $0''.40 \sec \delta$ ,  $0''.45 \sec \delta$ : vale a dire un peso di 1.00, di 0.87, di 0.67 rispettivamente; e quindi la somma dei pesi sarà uguale a 20, e l'errore probabile del  $\Delta t$  finale sarà di

$$\frac{0''.37}{4.5} \sec \delta = 0''.08 \sec \delta,$$

e, di conseguenza, le ascensioni rette concluse avranno un errore probabile di

$$\sqrt{0''.35^2 + 0.08^2} \sec \delta = 0.36 \sec \delta.$$

Con quattro o sei osservazioni potremo concludere le ascensioni rette con un errore probabile non superiore a

$$0''.2 \sec \delta,$$

cioè paragonabile a quello della maggior parte delle posizioni del P. G. C.

Gli stessi numeri che valgono per l'ascensione retta tolto il fattore  $\sec \delta$ , valgono per la declinazione, sia per gli errori di osservazioni, sia per gli



errori del P. G. C., e quindi lo stesso risultato si ha per i valori finali di una o più osservazioni; solo per l'errore di osservazione occorre tener presente che il cerchio deve avere errori di divisione non grandi o conosciuti o eliminabili, e che le puntate sulla stella per ogni osservazione siano 3 o 4. E allora la stessa conclusione, alla quale siamo giunti per l'ascensione retta, vale per la declinazione: cioè con quattro o sei osservazioni potremo concludere le declinazioni con un errore probabile non superiore a  $0''.2$ , valore comparabile a quello della maggior parte delle posizioni del P. G. C.

Ma ancor di meglio si può fare, specialmente dal punto di vista degli errori sistematici, se si riferisce ciascuna stella ad ambedue le regioni contigue, ricorrendo all'osservazione a catena con gli anelli formati da un numero piccolissimo di stelle, nel modo che segue: Si consideri ad esempio la stella 25<sup>a</sup> della lista da osservare: essa sarà l'ultima della prima regione, che comprenderà le stelle da 1 a 25. Siccome ogni stella passa in meridiano ogni otto minuti all'incirca, tenendo fissa l'ora di tempo medio in cui si devono cominciare le osservazioni, si avranno ogni settimana tre o quattro stelle perdute in principio della serie; ebbene, il numero 25 venga reintegrato con altrettante stelle aggiunte alla serie, dimodochè la prima settimana si osservi da 1 a 25, la seconda da 4 a 28, la terza da 8 a 32, e così via.

Se ogni zona viene osservata una volta la settimana, si hanno per ogni stella sei osservazioni, riferite a stelle in parte diverse ogni volta e più di frequente alle stelle più vicine, che son quelle che conducono a coordinate migliori. Si può quasi dire che in tal modo ogni stella è riferita alle stelle di 6<sup>h</sup> di ascensione retta, e si devono almeno allora escludere effetti di errori sistematici minimi del sistema di Boss secondo l'ascensione retta. Un altro, ma minore, perfezionamento di tali osservazioni vien dato dalle osservazioni a catena anche secondo la declinazione: vale a dire, dopo aver osservato ad esempio la zona 18°-24° di declinazione, si osservi non la zona da 24° a 30° ma la 20°-26° o la 19°-25° o la 21°-27°: si avrà così aumentato il numero delle stelle a cui ciascuna posizione finale vien riferita, e allargata, anzi quasi raddoppiata, la larghezza della zona di riferimento. Se, per giunta, anche il numero delle osservazioni su ogni stella viene così aumentato oltre il 6, come prima si è detto, fin verso il 12, si può sperare di riuscire a ridurre l'errore probabile della posizione finale, come effetto del collegamento di una singola quasi fondamentale al sistema di L. Boss, a non molto maggiore di

$0''.10 \text{ sec } \delta$

e

$0''.10$

rispettivamente per l'ascensione retta e per la declinazione.

Il materiale che si ottiene osservando nel modo descritto, permette un buono studio degli errori sistematici di osservazione, poichè da una parte il

grande numero di  $At$  e di equatori strumentali che si ottengono in una sera [equivalenti a quelli di 20 fondamentali] permette di investigare se l'uno o l'altro varii col tempo durante la serata di osservazione o con la declinazione o con altra variabile (per variazioni delle costanti strumentali o per altra causa), e d'altra parte il non piccolo numero di posizioni che si hanno per ciascuna stella con riferimento a regioni diverse permette di investigare se vi sia andamento nelle posizioni concluse secondo la distanza della stella dal baricentro del sistema di riferimento, o secondo l'ora di tempo medio di osservazione, o se esistono altri errori sistematici.

Abbiamo considerato sino ad ora il caso di uno strumento mediocre, ma tutto quello che precede, a parte l'ammontare degli errori probabili che sarà necessariamente minore, vale anche per uno strumento ottimo, cioè anche per esso il riferimento al baricentro pesato di tutta la zona e l'osservazione a catena ridurranno l'effetto degli errori accidentali e quello degli errori sistematici.

Fisica matematica. — *Sull'irraggiamento del corpo nero: osservazioni alla Nota di C. POLI. Nota di O. M. CORBINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.*

Nel fascicolo 5° di questi Rendiconti è pubblicata una Nota del dottor Poli, il quale si è proposto di dimostrare che « non esiste incompatibilità tra la formola del Planck e i principî della dinamica classica ». L'A. intendeva con ciò sottrarre la formola del Planck alle difficoltà note, ottenendola « senza ipotesi dei *quanta*, o altre che contraddicono ai principî classici »

Sembra invece a me che quelle difficoltà siano eliminate solo in modo apparente, nella dimostrazione che l'A. dà della formola dell'irraggiamento.

E invero egli introduce, in un certo punto della sua deduzione, la seguente ipotesi. L'ampiezza  $a$  delle oscillazioni elettriche di ogni ione dipenderebbe dalla sua carica elettrica  $q$  in modo da essere costante il prodotto  $a^2 q$ . E poichè la carica  $q$  deve essere un multiplo, secondo un numero intero  $m$ , della carica elettronica  $e$ , ne deduce che l'energia di qualunque ione, costituito da  $m$  elettroni, e oscillante con la frequenza  $\nu$ , ha il valore

$$E = m h \nu$$

dove  $h$  è una costante universale perchè contiene il prodotto  $m a^2$  che si è supposto costante.

Or ammettere ciò, senza giustificazione alcuna, significa ammettere che l'energia possa variare, da uno ione all'altro di egual periodo, *solo per gra-*

*dini fissi*, ciascuno eguale a  $h\nu$ , e perciò significa far capo al concetto essenziale della teoria dei *quanta*. Invero il Planck fu condotto alla sua formola senza volere introdurre nessun concetto rivoluzionario, ma solo per avere ammesso che l'energia media di un complesso di risuonatori si può ritenere distribuita fra loro, in qualunque istante, secondo multipli interi di un granulo di energia  $\varepsilon$ .

Sembra, così, che il modo di deduzione della formola del Planck proposto dal Poli, e che io non intendo discutere nelle altre ipotesi che comporta, faccia capo implicitamente allo stesso concetto incomprensibile della teoria dei *quanta*: e cioè che da un risuonatore all'altro, nello stesso istante, o in uno stesso risuonatore da un istante ad un altro, l'energia debba variare per salti di quantità finite di energia eguali al *quantum*  $h\nu$ .

Fisica. — *La verifica del principio di reciprocità di Volterra, nel caso generale* <sup>(1)</sup>. Nota di G. TASCA BORDONARO, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

In una Nota precedente <sup>(2)</sup> ho descritto un'esperienza la quale mi permise di verificare l'enunciato del prof. Volterra che estende ad una lamina

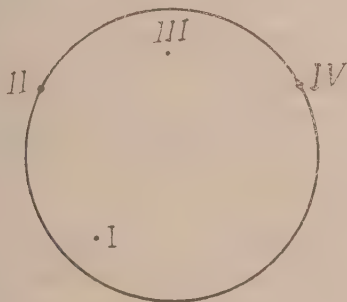


FIG. 1.

metallica, percorsa da corrente elettrica e sottoposta all'azione di un campo magnetico, il principio di reciprocità. Completando la sua bella teoria del fenomeno di Hall, il prof. Volterra ha potuto stabilire che la reciprocità sussiste ancora quando il campo magnetico che agisce sulla lamina non è uniforme, purchè le linee di forza siano punto per punto normali alla lamina. Anche di questa estensione del principio di reciprocità ho voluto ottenere la conferma sperimentale.

Mi son servito di un disco di bismuto con elettrodi dissimmetricamente saldati (fig. 1). Esso veniva posto fra le espansioni polari dell'elettroma-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto fisico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> G. Tasca Bordonaro, Rend. Linc., vol. XXIV, 1° sem., fasc. 4°, an. 1915.

gnete Weiss terminate da dischetti piani di 5 mm. di diametro. Tutta la disposizione elettrica per la misura era identica a quella descritta nella Nota precedente.

È interessante di conoscere la distribuzione del campo in queste condizioni.

Il prof. Corbino, utilizzando la birifrangenza del ferro Bravais di vecchia preparazione, poté studiare l'andamento della intensità del campo fra i poli d'un elettrocalamita (egli adoperò per questo studio lo stesso elettromagnete di cui mi son servito in queste esperienze).



FIG. 2.

Una vaschetta, contenente il liquido attivo, viene illuminata, fra nicols incrociati, con luce monocromatica. Osservando l'immagine con un cannocchiale, questa appare solcata da numerose frangie; ad ognuna di queste corrisponde una birifrangenza di una, due, tre lunghezze d'onda; si possono così osservare direttamente le isodinamiche che corrispondono ad una intensità del campo proporzionale a  $1, \bar{1}, 1\bar{2}, 1\bar{3} \dots$  secondo il numero d'ordine della frangia.

Riproduco una delle fotografie che il prof. Corbino ottenne adoperando le medesime espansioni polari terminate da dischetti di 5 mm. di diametro. Da questa si può dedurre la distribuzione del campo nella mia esperienza. Come si vede dalla figura, l'intensità del campo assume valori estremamente diversi nei vari punti del disco di bismuto: da qualche centinaio di unità a circa 15000; ma per la simmetria rispetto al piano equatoriale dell'elettromagnete si può ritenere soddisfatta la condizione che la lamina sia normale alle linee di forza, poichè essa era disposta nella regione media tra le facce popolari.

I risultati ottenuti confermano ancora una volta la previsione teorica del prof. Volterra.

Eccone i dati numerici:

		campo diretto	campo invertito
Elettrodi	I — III	256	21
"	II — IV	20	256



Si riconosce, dalle cifre, che le condizioni realizzate erano le più favorevoli per verificare la validità del principio di reciprocità. Infatti il semplice scambio degli elettrodi produceva una variazione del potenziale da 256 a 20. ed occorreva l'inversione del campo per ristabilire il valore primitivo della differenza di potenziale.

Fisica. — *Azione delle onde hertziane su di un dielettrico sottoposto all'influenza di un campo elettrico rotante.* Nota dell'ing. GIULIO GIULIETTI, presentata dal Socio G. COLOMBO.

Dopo gli studi di Naccari e Bellati <sup>(1)</sup> riguardanti le perdite di energia nei condensatori sottoposti a differenze di potenziale variabili e le prove termometriche di Borgmann <sup>(2)</sup> dirette ad analoghe ricerche, il signor Proteus Steinmetz <sup>(3)</sup> nel 1892 impiegando, un condensatore in carta paraffinata, trovò che, agendo con potenziali periodicamente variabili, l'energia dissipata nel dielettrico era sensibilmente proporzionale al quadrato del valore massimo della intensità di campo. Gli interessanti studi di Steinmetz formano argomento di molte sue pubblicazioni in cui l'autore, rilevando l'analogia coi fenomeni presentati dalla magnetizzazione periodica del ferro, estende ai dielettrici la definizione di isteresi.

Nello stesso anno in cui Steinmetz iniziava le sue importanti ricerche, seguito poi da un numero grandissimo di sperimentatori <sup>(4)</sup> attratti dall'interesse dell'argomento, il prof. Riccardo Arnò, riflettendo sopra una esperienza di Galileo Ferraris <sup>(5)</sup> riguardante lo studio della rotazione provocata dall'isteresi magnetica di un cilindro di ferro in un campo magnetico rotante, ebbe la geniale intuizione che fenomeni corrispondenti si dovessero verificare, sostituendo alle forze magnetiche le forze elettriche ed ai corpi magnetici i corpi dielettrici.

Il fenomeno posto in evidenza dal prof. Arnò <sup>(6)</sup>, ed i risultati di nu-

<sup>(1)</sup> Naccari e Bellati, Atti Accad. scienze di Torino, tom. XVII, 1882; Journal de phys., 2<sup>ème</sup> série, tom. I, 1882.

<sup>(2)</sup> J. Borgmann, Journal russe de la Soc. phys. et chim., tom. XVIII, 1886; Journal de phys., 2<sup>ème</sup> série, tom. VII, 1888.

<sup>(3)</sup> Steinmetz, Electrotechn. Zeitschrift, avril 1892; Electr. Engineer, New York, 1892; Lumière électrique, tom. VLIV, avril 1882.

<sup>(4)</sup> Ricordò: Kleiner, *Ueber die durch electrische Polarisirung in Isolatoren erzeugte Wärme* Vierteljahrsschrift d. natf. Gesel.schaft., Zurich, tom. XXXVII, 1893. — H. Fritz, *Ueber Wärmetönung bei electrischer Polarisirung des Glases*, Thèse, Zurich 1893.

<sup>(5)</sup> Atti della R. Accademia delle scienze di Torino, vol. XXIII, pag. 360.

<sup>(6)</sup> Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, fascicolo del 6 ottobre 1892: *Campo elettrico rotante e rotazioni dovute all'isteresi elettrostatica.*

merose sue ricerche <sup>(1)</sup> sulla dissipazione di energia che avviene nel dielettrico sottoposto all'azione di un campo elettrico rotante hanno dimostrato l'esistenza di un ritardo con cui la polarizzazione del dielettrico segue la rotazione del campo, e che inoltre la relazione tra l'energia dissipata  $W$  nel dielettrico e l'induzione elettrostatica  $B$  in un punto qualunque del campo rotante è della forma

$$W = k B^\alpha,$$

ove  $\alpha$  e  $k$  hanno valori che variano col variare dei limiti di  $B$ . Tale relazione è analoga a quella che Ewing e miss Klassen <sup>(2)</sup> stabilirono a proposito del lavoro consumato per isteresi magnetica nel ferro, quando  $B$  rappresenta l'induzione magnetica. Gli studi del prof. Arnò vennero presi in speciale considerazione da P. Steinmetz <sup>(3)</sup>, rappresentando una elegante conferma dell'analogia tra i fenomeni presentati dalla magnetizzazione periodica del ferro e quelli corrispondenti dovuti all'azione, sui dielettrici, di campi elettrici periodicamente variabili.

Ricordo, infine, che gli studi di Gerosa e Finzi <sup>(4)</sup>, di Rutherford <sup>(5)</sup>, miss Brooks <sup>(6)</sup>, Wilson <sup>(7)</sup>, Marconi <sup>(8)</sup>, Maurain <sup>(9)</sup>, Arnò <sup>(10)</sup>, Ewing e Walter <sup>(11)</sup>, hanno dimostrato che allorquando un materiale magnetico, sottoposto a una variazione ciclica della forza magnetizzante, è influenzato da campi magnetici dovuti a correnti ad alta frequenza, si verifica il fenomeno della variazione del ciclo di isteresi anche se la corrente è straordinariamente piccola, quale per esempio può essere determinata da un sistema di onde hertziane.

Tale fenomeno venne dal prof. Arnò messo in evidenza dimostrando che un materiale magnetico, il quale ruoti in un campo magnetico rotante

<sup>(1)</sup> Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, fascicoli del 30 aprile e 12 novembre 1893; 18 marzo, 17 giugno, 18 novembre 1894; 12 aprile 1896.

<sup>(2)</sup> The electrician, 13 aprile 1894, pag. 668: *Magnetic qualities of iron*.

<sup>(3)</sup> *Dielectric and electrostatic phenomena* (estratto dal *Theory*) and calculation of alternating current phenomena by Charles Proteus Steinmetz. New York, 1897, pag. 144.

<sup>(4)</sup> Rendiconti del R. Istituto lombardo di scienze e lettere, 1891, serie 2<sup>a</sup>, pag. 677.

<sup>(5)</sup> Proc. Roy. Soc. 1896, vol. 60, pag. 184; Philosoph. trans. of the Roy. Soc. 1897, vol. 189, pag. 1.

<sup>(6)</sup> Philosophical magazine, agosto 1901.

<sup>(7)</sup> Report of the British Association at Belfast, 1902.

<sup>(8)</sup> Proc. Roy. Soc. 1902, vol. VII, pag. 341.

<sup>(9)</sup> Comptes rendus, 30 novembre 1903, pag. 914.

<sup>(10)</sup> Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1<sup>o</sup> semestre 1914, pag. 272; Atti della Associazione elettrotecnica italiana (comunicazione fatta alla sezione di Milano, 25 maggio 1904).

<sup>(11)</sup> The electrician, 1914.

per isteresi magnetica, ha modificata la velocità di rotazione per effetto di un campo magnetico oscillante ad alta frequenza; dovuto alla corrente prodotta da un sistema di onde hertziane ed agente normalmente al primo.

Ciò posto, si ponga mente ai fatti ora ricordati, e cioè:

*Al fenomeno della rotazione di un cilindro dielettrico in un campo elettrico rotante*, in cui la polarizzazione del dielettrico segue con un certo ritardo la rotazione del campo.

*Al fenomeno dell'isteresi dielettrica*, verificato da Steinmetz per un dielettrico sottoposto a differenze di potenziale alternative.

*Al fenomeno della modificazione del ritardo di magnetizzazione* in un cilindro magnetico posto in un campo magnetico rotante e simultaneamente influenzato da campo magnetico alternativo, eventualmente prodotto da un sistema di onde hertziane.

Ne viene allora, come naturale conseguenza, di pensare che, qualora l'esperimento interessante di un cilindro dielettrico mobile in un campo elettrico rotante venisse così modificato da sottoporre contemporaneamente il cilindro anche all'azione di un campo elettrico alternativo che in particolare può essere oscillante di alta frequenza producibile per esempio con un sistema di onde hertziane, il fenomeno della rotazione del cilindro dovrebbe esplicarsi in condizioni diverse da quelle in cui il fenomeno stesso si ottiene allorché il cilindro è sottoposto alla sola azione del campo elettrico rotante.

Seguendo questo ordine di idee e pensando alle disposizioni impiegate negli studi riguardanti le variazioni dell'isteresi magnetica prodotta in campi magnetici rotanti dall'azione di campi magnetici oscillanti ad alta frequenza, ho adottato per le mie esperienze una disposizione di apparecchio che risponde alle seguenti caratteristiche:

L'apparecchio consta essenzialmente di un equipaggio mobile costituito da due identici cilindri dell'uguale materiale dielettrico, resi solidali fra di loro mediante un asse comune di rotazione costituito pure da materiale coibente. L'equipaggio è sospeso ad un bifilare di seta ed è fissato al di sotto con un bifilare, oppure termina in un piccolo peso immerso in un liquido ammortitore.

I due cilindri sono situati in due campi elettrici rotanti, aventi senso contrario di rotazione ed intensità tali da equilibrare le loro azioni sull'equipaggio mobile.

Per l'azione simultanea dei campi elettrici rotanti, l'equipaggio rimane a riposo.

Uno dei cilindri, oltre che all'azione di un campo elettrico rotante, può essere contemporaneamente assoggettato a quella di un campo elettrico alternativo, determinato da una tensione alternativa agente fra due lastre metalliche affacciate, disposte una superiormente, l'altra inferiormente al cilindro,

e normali al suo asse. In tal modo l'azione del campo elettrico alternativo si esplica normalmente a quella del campo rotante, e può in particolare essere ad alta frequenza se il condensatore, costituito dalle due lastre ed avente per dielettrico mobile uno dei due cilindri, fa parte di un circuito oscillante ad alta frequenza. Può ancora tale campo alternativo essere dovuto ad un sistema di onde hertziane se il condensatore ora indicato rappresenta una capacità aggiunta di un circuito a risonanza regolabile, accoppiato direttamente o indirettamente ad una antenna ricevitrice, non collegata con la terra ed influenzata dalle onde emesse da una piccola antenna trasmettente, pure isolata da terra e dipendente o direttamente o indirettamente da un circuito oscillante di elevata frequenza.

Le mie esperienze si riferiscono appunto all'azione simultanea, su uno dei cilindri, di un campo rotante e di un campo oscillante, di frequenza elevata, avente direzione normale al primo.

Indicherò i dati principali degli apparecchi impiegati e dei circuiti stabiliti:

#### CONDIZIONI DELL'APPARECCHIO.

*Campi rotanti.* — Ciascuno dei campi rotanti si ottenne mediante tre lastre metalliche a generatrici parallele a quelle dei cilindretti e simmetricamente disposte rispetto all'asse del sistema, cioè equidistanti ed a  $120^\circ$ .

Tra ogni coppia di lastre agisce una delle tre tensioni concatenate di un ordinario sistema trifase, ottenute ricorrendo ad un trasformatore trifase elevatore, alimentato dalla rete cittadina a bassa frequenza (Periodi 42).

Il trasformatore è provvisto di varie prese sugli avvolgimenti secondari allo scopo di poter variare opportunamente ed in ugual modo le tensioni di alimentazione.

I valori delle tensioni concatenate di alimentazione oscillarono, nelle esperienze, tra 500 e 3000 volts.

Le lastre impiegate per i campi rotanti hanno la stessa altezza dei cilindretti, sono di uguali dimensioni, ed i loro sostegni possono scorrere in tre scanalature normali all'asse di rotazione ed a  $120^\circ$  gradi, in modo da poter regolare opportunamente la distanza dall'equipaggio mobile per equilibrare l'azione dei due campi rotanti in senso opposto.

Le due rotazioni contrarie si ottengono mediante un opportuno collegamento delle lastre ai morsetti secondari del trasformatore, per il quale collegamento nei due campi rotanti due coppie di lastre corrispondenti risultano alimentate da tensioni uguali ma invertite.

*Equipaggio mobile.* — È costituito essenzialmente da due cilindretti identici  $C'$ ,  $C''$ , formati con una sottile striscia di carta paraffinata e montati su una stessa asticina di vetro a cui è fissato lo specchietto nella parte



superiore. L'asticina è sospesa ad un bifilare di seta; e al disotto può ag-  
ganciarsi ad un corto bifilare, oppure termina in un piccolo peso immerso  
in un liquido ammortitore.

Nella fig. 1 si è rappresentata schematicamente la disposizione gene-  
rale d'apparecchio ed il circuito di collegamento al trasformatore elevatore.

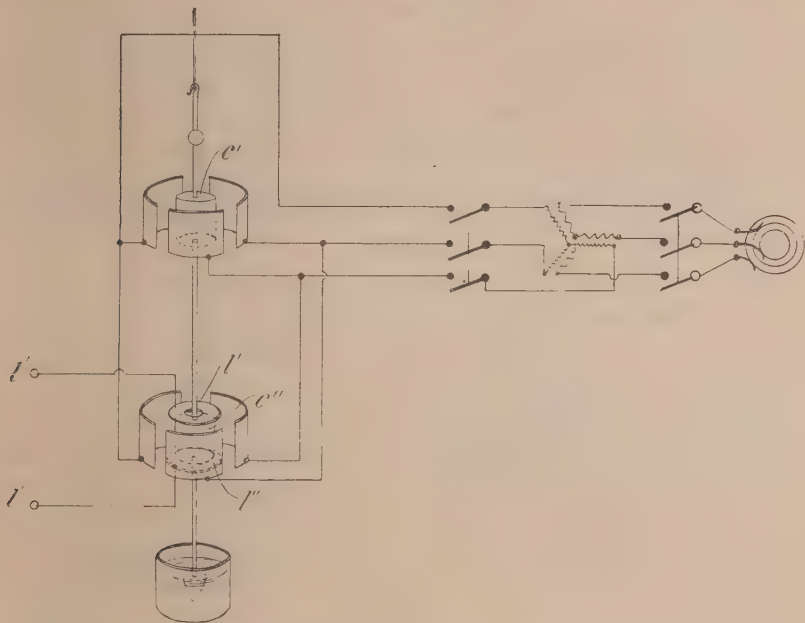


FIG. 1.

In tale rappresentazione  $l'$  e  $l''$  sono le lastrine impiegate per la produ-  
zione del:

*Campo oscillante di elevata frequenza.* — Le lastrine destinate alla  
produzione di tale campo sono circolari, disposte l'una superiormente, l'altra  
inferiormente al cilindretto influenzato dal campo rotante inferiore. Ciascuna  
lastrina è anulare, ha il centro sull'asse di rotazione, è disposta normal-  
mente a tale asse ed è a piccolissima distanza dal cilindretto. L'azione  
delle lastrine si esplica mediante le disposizioni seguenti di:

*Circuiti di esperienza.* — Nelle esperienze ricorsi a due inserzioni di-  
stinte dell'apparecchio: e precisamente, le lastrine  $l'$  e  $l''$  vennero collegate  
direttamente ad un circuito oscillante derivato su di uno scintillatore ali-  
mentato da un rocchetto di Ruhmkorff (fig. 2), oppure la loro inserzione  
venne fatta in un circuito oscillante a risonanza regolabile eccitato col mezzo  
di una piccola antenna ricevente influenzata dalle onde emesse da una an-

tenna trasmettente dipendente da un circuito oscillante alimentato con un rocchetto di Ruhmkorff ed opportuno scintillatore.

Nelle esperienze eseguite le antenne non vennero collegate alla terra.

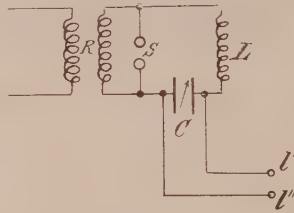


FIG. 2.

In fig. 3 si è indicata la connessione diretta delle antenne coi rispettivi circuiti oscillanti.

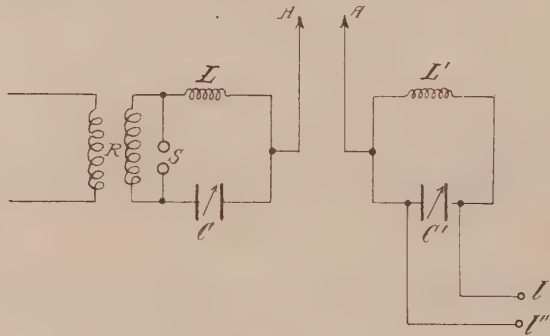


FIG. 3.

In fig. 4 si è rappresentato il collegamento indiretto per mezzo di jigger. Nelle figure  $L$  e  $C$  rappresentano l'induttanza e la capacità del circuito.

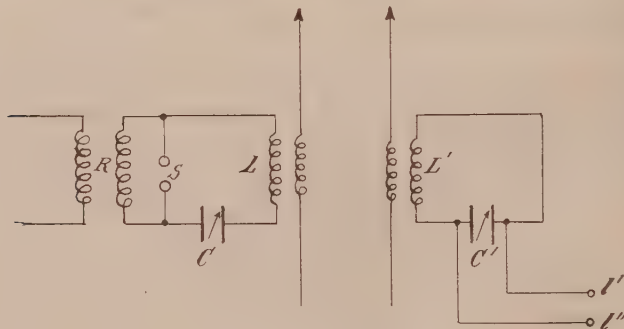


FIG. 4.

oscillante alimentato direttamente dal rocchetto di Ruhmkorff.  $L'$  e  $C'$  l'induttanza e la capacità del circuito oscillante ricevitore.

Tutti e tre gli schemi indicati sono stati da me applicati, con conseguimento di risultati sperimentali che hanno per caratteristica comune:

una deviazione dell'equipaggio mobile, quando il cilindro inferiore è simultaneamente sottoposto all'influenza del rispettivo campo elettrico rotante e del campo oscillante di elevata frequenza.

Eseguii esperienze, impiegando, per l'alimentazione del rocchetto sia la corrente continua sia l'alterna. In tale ultimo caso impiegai due frequenze distinte di alimentazione: 42 periodi al secondo e 50 periodi al secondo. Trattandosi di 42 periodi, ricorsi sia ad una corrente alternata di identica forma di quella utilizzata per il conseguimento dei campi elettrici rotanti (ricorrendo in tal caso ad una sorgente sincrona), sia ancora ad una corrente di forma molto dissimile, fornita da un alternatore posseduto dal laboratorio di elettrotecnica del R. I. T. S. di Milano.

Nelle esperienze si ebbero i migliori risultati impiegando per l'alimentazione del rocchetto una sorgente sincrona a quella impiegata per l'alimentazione dei campi elettrici rotanti.

Siccome le esperienze eseguite vennero dirette a ricerche di indole qualitativa, aventi per scopo essenziale una semplice verifica di principio, ritengo inutile di farne un elenco completo. Mi limiterò pertanto ad indicare uno dei molti risultati sperimentali ottenuti in rapporto a determinate condizioni di alimentazione ed a condizioni speciali di circuito.

Valore comune delle tensioni concatenate di alimentazione dei campi elettrici rotanti: volts 1500 Periodi 42.

Distanza, dai cilindretti, delle lastrine utilizzate per la produzione dei campi elettrici rotanti: 5 mm.

Distanza delle lastrine anulari dal cilindretto influenzato dal campo elettrico rotante inferiore: circa 1 mm.

Lunghezza bifilare: circa 45 cm.

Distanza dello specchio applicato all'equipaggio della scala: 1 metro.

*Circuito ricevitore.* — Il condensatore, avente per armature le lastrine anulari e per dielettrico mobile il cilindretto inferiore, rappresenta una capacità aggiunte e collegata in derivazione alla capacità variabile di un circuito a risonanza regolabile di cui fa parte una induttanza costituita da due spire di nastro di rame del diametro di 15 cm. e della larghezza di circa 15 mm.

Tale circuito è collegato ad una piccola antenna ricevitrice situata a breve distanza (dai 20 ai 40 cm.) da una piccola antenna trasmittente.

*Circuito trasmittitore.* — L'antenna trasmittente è collegata a un circuito a capacità variabile (costituito da un gruppo di condensatori a vetro collegati in derivazione) ed avente una induttanza fornita da 6 spire quadre di 300 mm. di lato, formate con conduttore grosso multifilare. Tale circuito

è derivato su uno scintillatore ad elettrodi cilindrici di zinco, dipendente da un rocchetto di Ruhmkorff alimentato da una sorgente sincrona a quella di alimentazione dei campi elettrici rotanti.

Per l'alimentazione del rocchetto l'intensità utilizzata varia dai 10 ai 15 ampères. La distanza disruttiva nello scintillatore è di circa 5 mm.

Mettendo in funzione il rocchetto, per l'azione delle onde emesse dall'antenna trasmettente, il campo oscillante che si determina tra le lastrine anulari ha provocato una deviazione nell'equipaggio mobile che ha raggiunto anche i 20 mm. sulla scala ad 1 metro dallo specchio, regolando gli elementi del circuito ricevitore.

La disposizione d'esperienza adottata è indicata in fig. 3.

Per le disposizioni indicate è da osservare che basterebbe connettere a terra l'antenna trasmettente e l'antenna ricevitrice per portare l'apparecchio da me ideato nel campo radiotelegrafico.

Stavo per eseguire esperienze secondo questo ordine di idee, approfittando dell'antenna ricevitrice posseduta dalla stazione radiotelegrafica del laboratorio Arnò nel R. I. T. S. di Milano, quando per gli avvenimenti politici attuali abbiamo ricevuto l'ordine di abbattere l'antenna.

Le esperienze rimasero pertanto in sospenso: e quantunque non mi illuda di conseguire risultati speciali dalle esperienze stesse, tuttavia ritengo che meriti di fare qualche ricerca del genere.

Venendo ad una interpretazione del risultato sperimentale da me accennato, e tenendo presente che

1°) *nella rotazione del cilindro dielettrico* in un campo elettrico rotante, la polarizzazione del dielettrico segue con un certo ritardo la rotazione del campo;

2°) *nell'elettrizzazione alternativa di un dielettrico* si verifica una isteresi dielettrica,

ritengo che nel fenomeno da me riscontrato debba certamente concorrere una variazione nel ritardo con cui la polarizzazione di un dielettrico segue la rotazione di un campo elettrico rotante: cioè nel fenomeno riscontrato dovrebbe avvenire una vera e propria variazione di isteresi dielettrica.

In quest'ordine di idee, e seguendo analoghi criteri sperimentali, sto proseguendo nelle mie ricerche, riferendomi a dielettrici di varia natura, e spero che i risultati sperimentali che verrò conseguendo mi permetteranno di mettere bene in evidenza le caratteristiche del fenomeno da me previsto e la cui constatazione forma l'oggetto del presente lavoro.



Fisica. — *Il fenomeno di Stark-Lo Surdo nell'elio* <sup>(1)</sup>. Nota di RITA BRUNETTI, presentata dal Corrispondente A. GARBASSO.

Dopo le ricerche del professor Lo Surdo <sup>(2)</sup> sulla serie di Balmer, le quali portano un primo esempio di differenziazione qualitativa tra le varie righe d'una serie e ci danno la certezza che il concetto di scomposizione, come è stato desunto dal fenomeno di Zeeman, non possa applicarsi immutato ai nuovi fatti spettrali, appare opportuno di cominciare a raccogliere il materiale che servirà poi alla realizzazione di un modello o alla costruzione di una teoria del fenomeno.

In particolare la differenza di risultati, che con metodi differenti raggiunsero i professori Stark e Lo Surdo nei riguardi dell'idrogeno, additava senz'altro come primo gas da cimentare col metodo di Lo Surdo l'elio, già studiato con l'altro metodo da Stark <sup>(3)</sup>. E le conclusioni a cui questa ricerca ha condotto sono riuscite lontane non solo da quelle ottenute per altra via, ma anche in parte da ogni previsione. Essa, per quanto poi riguarda la scelta del metodo di indagine, mette in particolare evidenza il valore del metodo dovuto al prof. Lo Surdo.

Per le osservazioni dirette ho usato tubi di mm. 1,5 .... 2 di diametro; e per fotografie tubi di circa mm. 4, secondo le indicazioni del prof. Lo Surdo <sup>(4)</sup>.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Gabinetto di fisica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

<sup>(2)</sup> In questi Rendiconti: serie 5<sup>a</sup>, vol. XXII, 2° semestre, 1913; vol. XXIII, 1° e 2° semestre, 1914. Le varie Memorie si trovano riassunte nella monografia: *L'analogo elettrico del fenomeno di Zeeman e la costituzione dell'atomo*. (L'elettrotecnica, anno I, n. 25, pag. 624).

<sup>(3)</sup> J. Stark, *Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien*. Sitzungsberichte der K. Preuss. Akademie der Wissenschaften, 47, pag. 932, 20 nov. 1913. — Id. id., *Elektrische Spektralanalyse*. Leipzig, 1914, pp. 67 seguenti.

<sup>(4)</sup> A. Lo Surdo, *Sul fenomeno analogo a quello di Zeeman nel campo elettrico*. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXII, serie 5<sup>a</sup>, fasc. 15, seduta del 21 dicembre 1913. — Id. id., *Osservazione diretta della scomposizione delle righe spettrali davanti al catodo in un tubo molto sottile*. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, seduta del 15 febbraio 1914.

Ho preparato l'elio scaldando con un bruciatore di Bunsen cleveite <sup>(1)</sup> mescolata a una quantità eguale di bisolfato potassico. L'ho purificato facendo passare i gas, che si sviluppavano dalla cleveite, per un tubo di vetro contenente rame, ossido di rame e magnesio a strati successivi e immerso in un forno elettrico che lo portava alla temperatura di 500° circa. Con nitrato d'argento toglievo gli eventuali composti di zolfo ed asciugavo tutto con cloruro di calce e anidride fosforica. Il gas, così preparato e purificato una prima volta, entrava in un serbatoio passando attraverso a un tubo piegato ad U, contenente carbone di noce di cocco e immerso in aria liquida. Dal serbatoio un opportuno raccordo portava il gas nel tubo ove aveva luogo la scarica. Questo, secondo il caso, veniva staccato dal sistema di preparazione del gas dopo essere stato portato alla pressione opportuna, o era lasciato in comunicazione col sistema di preparazione e la pompa a mercurio di Gaede. Si aveva così un mezzo abbastanza facile per mantenere nel tubo la pressione, e però la corrente e il potenziale voluti, durante le pose necessarie per ottenere una fotografia (da 10 minuti a 1 ora).

La prima riga di cui abbia osservato la scomposizione nel campo elettrico è la 4922.

Essa, con una differenza di potenziale agli estremi del tubo di scarica di 4000 volts e una corrente di circa 2 milliampères, presenta l'aspetto della figura 1. Vale a dire, è scissa in modo dissimetrico rispetto alla posizione originale; e una delle componenti la figura di scomposizione è completamente staccata dalla riga principale al limite dello spazio di Hittorf-Crookes, presentandosi quasi un satellite di questa, sôrto per effetto del campo elettrico dalla parte delle  $\lambda$  brevi.



FIG 1. Quando il campo elettrico dello spazio di Hittorf-Crookes è molto debole (agli estremi del tubo 2000 volts), esso è debolmente visibile solo nella regione dello spettro che proviene dallo spazio immediatamente prossimo al catodo; man mano che il campo cresce, il satellite si allunga ed esce dalla regione corrispondente allo spazio di Hittorf-Crookes, disponendosi al di là con lieve inclinazione rispetto alla riga principale.

L'aspetto e il comportamento del 4° elemento di scomposizione della 4922 inducono a credere che esso vada considerato con criterî differenti da quelli con cui si riguardano sinora gli altri: e però l'ho sottoposto ad alcune prove ulteriori, che, per quanto non siano decisive, credo opportuno riferire.

<sup>(1)</sup> Ringrazio il professor A. Piutti che ha favorito a questo Istituto un primo campione di cleveite, col quale ho eseguito prove spettroscopiche preliminari.

Ho indebolito più che fosse possibile il campo dello spazio di Hittorf-Crookes, e però quello dello spazio oscuro di Faraday, ponendo agli estremi del tubo una differenza di potenziale di 2000 volts e mandando una corrente di 1 milliampère.

Quando l'attacco del satellite avesse avuto luogo più in alto delle altre componenti per effetto del campo esistente più su, in regione ove non poteva essere luminoso, esso avrebbe dovuto secondare il campo e abbassarsi fino a rientrare nello spazio di Hittorf-Crookes. Con simili osservazioni però non ho visto altro che: *la intensità luminosa sparisce senza che il satellite si riattacchi alla sua riga.*

Per limitare l'azione di indebolimento del campo allo spazio di Faraday in tubi la cui pressione era regolata per modo che lo spazio di Crookes riuscisse di 2 mm., immergevo nel tubo di 5 cm. di diametro il capillare tagliato a due millimetri di distanza dall'elettrodo; oppure facevo allargare fino a 2 o 3 cm. il capillare a due mm. di distanza dall'elettrodo. Anche in questo modo non ho visto il satellite riattaccarsi all'inizio della prima luminosità negativa alla riga principale, come le altre componenti.

Infine, come lo scostamento del satellite dipende dalla variazione del campo elettrico?

Lo spostamento delle altre componenti della 4922 diminuisce al diminuire del campo sino a diventare nullo per campo debole. Questo si vede, sia guardando il loro andamento dal catodo metallico al primo strato di luminosità negativa (vedi figura 1), sia quando si indebolisce effettivamente dall'esterno il campo dello spazio di Crookes.

Sappiamo che per le righe d'idrogeno si è verificata la proporzionalità dello spostamento al campo. Ho allora ispezionato sopra fotografie, su cui era visibile anche la scomposizione delle righe dell'idrogeno, in quale rapporto stessero fra loro gli scostamenti in unità Ångström fra le componenti delle righe dell'elio, dato che quelle dell'idrogeno stavano fra loro nel rapporto da 1 a 2. E ho trovato che per le componenti di tipo normale il rapporto degli scostamenti è il medesimo che per l'idrogeno.

Le componenti di tipo normale subiscono dunque uno spostamento  $\Delta\lambda$  dalla riga primitiva, che è proporzionale al campo. Pel satellite invece ho già notato come con campi deboli si annulli prima la intensità luminosa che non il suo scostamento dalla riga principale.

Ho eseguito poi varie fotografie con campi differenti. Esse non portano il satellite se il campo era troppo debole (volts 3000, milliampères 1,3, in tubi di 4 mm. di diametro); lo portano a distanza che varia di poco quando il campo era sufficiente per renderlo luminoso (volts 4000, da 1 a 2 milliampères, in tubi da 2 a 4 mm. di diametro).

Forse l'ordine di grandezza delle variazioni di scostamento, per le variazioni del campo da me usate è tanto piccolo da non rendersi apprezzabile ai mezzi con cui si è compiuto questo studio. Infatti non è il caso di pensare che questo elemento sia indipendente dal campo, in quanto esso dimostra chiaramente di subirne l'effetto presentandosi fortemente inclinato e alquanto curvo nella regione precatodica. Presumibilmente è un elemento che, sensibilissimo all'azione del campo elettrico, diventa luminoso pei nostri mezzi d'osservazione solo quando il campo ha raggiunto un valore limite opportuno.

Ma in tal caso bisogna escludere la proporzionalità tra l'effetto e il campo, poichè il satellite si presenta quasi rettilineo lontano dal catodo, e quindi colla stessa inclinazione dentro e fuori dello spazio oscuro, al limite del quale dovrebbe invece aver luogo una notevole variazione di inclinazione.

Quello su cui non cade dubbio si è, però, che *gli spostamenti degli elementi normali di scomposizione nel campo elettrico e lo spostamento del satellite non avvengono con la medesima legge.*

L'osservazione di un'altra riga appartenente alla serie della 4922 (III serie accessoria diffusa) ha portato a risultati analoghi.



FIG. 2.



FIG. 3.

La 4388 si scinde in 5 componenti dissimmetriche, disposte come nella figura 2. il cui disegno è stato dedotto da una fotografia. Quattro componenti asimmetriche si partono dalla riga principale: una quinta componente, staccata dalla principale, è posta accanto ad essa dalla parte delle  $\lambda$  brevi.

Il satellite delle due righe, 4922 e 4388, pare presenti scostamento decrescente dalla riga fissa, al diminuire della lunghezza d'onda.

La 4144 della stessa serie conta sei componenti, disposte sempre in modo dissimmetrico intorno alla posizione di riposo della riga.

Con campo molto intenso la 5048 presenta nitidamente un satellite dalla parte delle  $\lambda$  brevi.

Di altre righe dello spettro dell'elio noterò come la 4471, nelle condizioni in cui le altre righe danno la scomposizione già notata, presenti due



componenti asimmetriche, come indica schematicamente il disegno (figura 3). A occhio e sulle fotografie i due rami di scomposizione appaiono assai grossi, il che fa sembrare probabile che sotto un'azione più intensa essi abbiano ad apparire sdoppiati.

La 4026 si scinde in tre componenti asimmetriche di tipo normale.

Quindi, per osservazioni col metodo di Lo Surdo, si possono tirare le seguenti conclusioni:

Sotto l'azione di un campo elettrico

1°) *varie righe dell'elio si scompongono, e la scomposizione è dissimmetrica rispetto alla riga fondamentale;*

2°) *alcune righe presentano un satellite dalla parte delle  $\lambda$  brevi: cioè un elemento di scomposizione staccato già all'inizio del campo elettrico dalla riga principale, e a scostamento crescente man mano che si avvicina al catodo;*

3°) *agli spostamenti degli elementi di scomposizione e allo spostamento del satellite non appartiene la medesima legge;*

4°) *le righe della terza serie accessoria diffusa non si scompongono nello stesso numero di componenti.*

I risultati ottenuti differiscono dunque in generale quantitativamente e qualitativamente da quelli che sono stati trovati col metodo di Stark.

Infatti, differente è per le righe, che presentano scomposizione, il numero delle componenti che si possono contare coi due metodi; inoltre, per la natura del metodo dello Stark non era possibile fosse notata la anomalia di scomposizione che appartiene ad alcune righe dell'elio.

Questo era possibile solo col metodo di Lo Surdo, che mette in evidenza l'origine di ogni elemento delle righe dello spettro.

Ulteriori osservazioni riguarderanno la polarizzazione degli elementi di scomposizione e il comportamento delle righe della stessa serie.

Chimica. — *Sui complessi dell'acido vanadico con l'acido citrico* <sup>(1)</sup>. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel trattato di chimica di Berzelius <sup>(2)</sup> si trova il primo accenno a composti dell'acido vanadico con acidi organici. Secondo Berzelius, l'acido vanadico si scioglie, con colorazione gialla, nelle soluzioni degli acidi ossalico, tartarico e citrico: se questi acidi sono in eccesso, la soluzione diventa rapidamente verde, poi bleu perchè si forma un sale di vanadile: se gli acidi organici non sono in eccesso, la loro unione con l'acido vanadico può divenir stabile. Berzelius descrisse anche un composto dell'acido vanadico con l'acido ossalico come un prodotto amorfo rossastro che ottenne ossidando con acido nitrico l'ossalato di vanadile, ma non ne diede la formula. Nel 1886 Ditte <sup>(3)</sup>, sciogliendo l'acido vanadico in una soluzione concentrata di ossalato di ammonio, ottenne una sostanza cristallizzata in prismi trasparenti giallochiari, che conteneva acido vanadico, acido ossalico e ammoniaca, e alla quale attribuì la formula



A. Rosenheim <sup>(4)</sup>, cui si devono le più estese e importanti ricerche sull'azione degli acidi metallici sugli acidi organici, ripeté l'esperienza di Ditte e ottenne con ogni probabilità lo stesso composto al quale, però, riconobbe competere la formula



Non venne descritto finora nessun composto dell'acido vanadico con gli acidi tartarico e citrico.

Studiando i vanadiltartrati <sup>(5)</sup> io ebbi occasione di constatare l'esattezza dell'osservazione di Berzelius sulla solubilità dell'acido vanadico, tanto nelle soluzioni di acido tartarico quanto in quelle di acido citrico, e mi proposi d'isolare i composti complessi che probabilmente si formavano in tali soluzioni. Le ricerche con l'acido tartarico non mi hanno dato finora risultati soddisfacenti. Sciogliendo il metavanadato di ammonio in presenza di acido tartarico,

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Università di Ferrara.

<sup>(2)</sup> *Traité de chimie*, par I. I. Berzelius a. 1839, tomo II, 219.

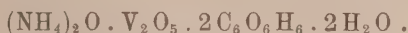
<sup>(3)</sup> Compt. rend., 102 1021 (1886).

<sup>(4)</sup> Z. anorg. Ch., 4 360 (1893).

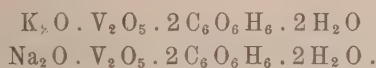
<sup>(5)</sup> Rendiconti Accad. Lincei. XXIII, 2° sem., pag. 47.

si ha un liquido rosso-aranciato incristallizzabile. Per aggiunta di alcool, precipita una polvere giallo verdastra che contiene acido tartarico, acido vanadico e ammoniaca, ma all'analisi non risultò essere un composto definito.

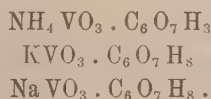
Risultati molto migliori ho ottenuto con l'acido citrico. Dalle soluzioni di metavanadato di ammonio e acido citrico si separa facilmente una bella sostanza cristallina bianco-giallognola che all'analisi mostrò avere la formula



Se invece del metavanadato di ammonio, s'impiega quello di potassio o quello di sodio, si ottengono i composti analoghi



A un primo esame sommario questi composti sembrano prodotti di addizione di metavanadato con l'acido citrico



In realtà si tratta, invece, di composti complessi. L'acqua in essi contenuta viene eliminata facilmente sotto i 100°; quindi non fa parte dell'acido citrico. Inoltre questi composti presentano alcune reazioni che sono interpretabili soltanto ammettendo in essi un anione complesso citro-vanadico, abbastanza stabile anche in soluzione. Tali reazioni sono le seguenti. Il composto di ammonio, che è abbastanza solubile in acqua, lo è assai poco in presenza di cloruro o di solfato di ammonio. Dalle sue soluzioni concentrate esso cristallizza con buon rendimento, per aggiunta di cloruro di ammonio in sostanza. Analogamente si comportano il composto di sodio col cloruro di sodio e quello di potassio col cloruro di potassio. Dalla soluzione del composto di ammonio, per aggiunta di cloruro di potassio, cristallizza il composto di potassio. Infine, dalle soluzioni dei citrovanadati, per aggiunta di nitrato di argento, si ha un precipitato che contiene argento, acido vanadico e acido citrico, mentre è noto che l'acido citrico non viene precipitato dal nitrato di argento.

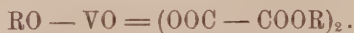
Come si può ammettere costituito il complesso citrovanadico esistente in questi composti?

A. Rosenhein cercò d'interpretare la costituzione dei composti risultanti dall'azione degli acidi metallici sugli acidi organici, mediante la teoria della valenza. Bisogna notare che la teoria della coordinazione di A. Werner era stata, allora (1893), appena enunciata.

Secondo A. Rosenhein, gli ossalo vanadati avrebbero la costituzione espressa dalla formula

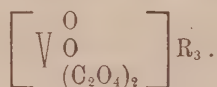


o, più semplicemente, dalla formula

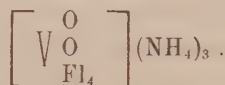


Studiando recentemente alcuni tartrati e salicilati complessi, io ho cercato d'interpretarne la costituzione mediante la teoria della coordinazione.

A me sembra che, anche per gli ossalovanadati, la teoria della coordinazione possa fornire l'interpretazione più chiara con la formula



In tal modo gli ossalovanadati appaiono analoghi al fluossivanadato di ammonio  $\text{VO}_2\text{Fl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$  descritto da A. Piccini. A questo composto la teoria della valenza è incapace di attribuire una formula di costituzione, mentre la teoria della coordinazione lo rappresenta assai bene con la formula



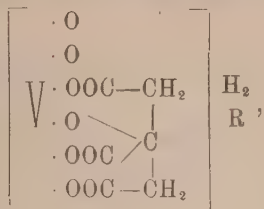
Se ora confrontiamo i citrovanadati cogli ossalovanadati e col fluossivanadato di ammonio vediamo, che in essi una molecola di acido citrico tiene il posto di due molecole di acido ossalico o di quattro atomi di fluoro.

L'acido citrico possiede tre carbossili e un gruppo alcoolico terziario. Siccome l'acido vanadico è insolubile (come io ho constatato) nelle soluzioni di acido succinico, è molto probabile che la sua solubilità nelle soluzioni di acido tartarico e in quelle di acido citrico dipenda dalla presenza, in questi acidi di ossidrilici alcoolici. È noto inoltre, per le ricerche recenti di Prandtl <sup>(1)</sup>, che l'acido vanadico si scioglie in molti alcoli eterificandosi e che dà composti stabili specialmente cogli alcoli terziari. Tutto ciò rende verosimile che il legame tra l'acido vanadico e l'acido citrico avvenga a spese dell'ossidrilico alcoolico.

(<sup>1</sup>) Z. anorg. Ch. 82<sub>103</sub> (1913).

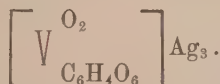


In alcune Note recenti <sup>(1)</sup> io ho cercato di dimostrare che nei salicilati e nei tartrati complessi esistono legami per valenza secondaria tra l'atomo metallico centrale e gruppi carbossilici. Nei citrovanadati le tre unità di coordinazione residue dell'atomo centrale si possono ritenere saturate dai tre carbossili dell'acido citrico. Ai citrovanadati competerebbe quindi la formula



dalla quale risulta ch'essi sono sali acidi.

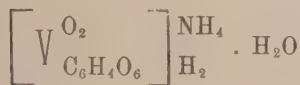
Ciò mi ha indotto a tentare la preparazione dei sali neutri. Facendo reagire in opportune condizioni i citrovanadati alcalini col nitrato di argento, si ottiene il composto



L'esistenza di questo composto sta in accordo colla costituzione proposta.

#### PARTE SPERIMENTALE

##### *Citrovanadato di ammonio.*



In 100 cc. di acqua si sciolgono 20 gr. di acido citrico: si scalda a 60°-70° la soluzione; poi vi si aggiungono a poco a poco gr. 10 di metavanadato di ammonio. Si ottiene un liquido giallo-verdastro, dal quale, per raffreddamento, si separa una sostanza bianco-giallognola in bei cristalli monoclinali che vengono separati per filtrazione alla pompa e lavati con poca acqua fredda e con alcool metilico.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

	Calcolato	Trovato
V	16,49	16,44
N	4,53	4,72
C	23,28	23,58
H	3,91	3,76

<sup>(1)</sup> Rendiconti Accad. Lincei XXIII, 2° sem., pp. 47 e 408; e vedi Nota precedente sull'acido cromosalicilico.

Il citrovanadato di ammonio è abbastanza solubile in acqua calda (60°-70°). Dalle sue soluzioni cristallizza per raffreddamento, per evaporazione o per aggiunta di cloruro di ammonio in sostanza.

Le soluzioni di citrovanadato di ammonio, scaldate all'ebullizione, diventano verdi e poi azzurre, e svolgono vapori di acetone perchè il vanadio pentavalente viene ridotto a tetraivalente a spese dell'acido citrico.

*Citrovanadato di potassio.*



Questo composto può venir preparato tanto sciogliendo il metavanadato di potassio (una mol.) in una soluzione concentrata di acido citrico (una mol.), quanto trattando il sale di ammonio, in soluzione concentrata, con una soluzione satura di cloruro potassico.

Cristalli monoclini, trasparenti, incolori.

	Calcolato	Trovato
V	15,44	15,25
K	11,84	11,67
C	21,80	21,58
H	2,44	2,71

Il citrovanadato di potassio, a 100°, perdette 5,70 % del suo peso. Calcolato per 1 mol. di acqua: 5,44 %.

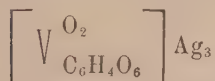
*Citrovanadato di sodio.*



A gr. 11,7 di metavanadato di ammonio, sospesi in poca acqua, vengono aggiunti gr. 4 di soda caustica, e si scalda all'ebullizione finchè cessa lo sviluppo di ammoniac. Alla soluzione di metavanadato sodico così ottenuta si aggiunge la soluzione di gr. 21 di acido citrico in poca acqua. Dopo alcune ore, si trova in fondo al liquido un abbondante deposito di citrovanadato sodico costituito da cristalli monoclini incolori.

	Calcolato	Trovato
V	16,24	16,31
Na	7,32	7,18
C	22,92	23,02
H	2,56	2,59

*Citrovanadato di argento.*



gr. 5 di citrovanadato di potassio vengono introdotti nella soluzione di gr. 10 di nitrato di argento in 150 cc. di acqua, e vi si lasciano digerire per 12 ore.

Polvere bianca microcristallina, insolubile in acqua.

Dopo essiccazione in stufa ad acqua fino a peso costante, diedo all'analisi i seguenti risultati:

	Calcolato	Trovato
V	8,57	8,31
Ag	54,43	54,27
C	12,11	11,98
H	0,67	0,78

**Chimica.** — *Prodotti di disidratazione dell'acido  $\beta$ -difenil-lattico* <sup>(1)</sup>. Nota di R. DE FAZI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente <sup>(2)</sup>, descrivendo alcune ricerche fatte sull'acido  $\beta$ -trifenil-lattico che Paternò e Chieffi avevano ottenuto per azione della luce su una mescolanza di benzofenone ed acido fenil-acetico, ho dimostrato che, per azione dell'anidride fosforica, questo acido si trasforma in  $\alpha$ - $\beta$ -difenil-indone, identico a quello descritto da Heyl e Meyer <sup>(3)</sup>.

Ho ora intrapreso lo studio dell'acido  $\beta$ -difenil-lattico, per vedere se, sottoposto all'azione dell'anidride fosforica, dava origine al  $\beta$ -fenil-indone. Ma l'anidride fosforica con questo acido, nelle stesse condizioni nelle quali l'acido  $\beta$ -trifenil-lattico fornisce l' $\alpha$ - $\beta$ -difenil-indone, dà luogo ad una reazione diversa.

Il  $\beta$ -fenil-indone però ho potuto averlo per altra via, come esporrò in una prossima Nota.

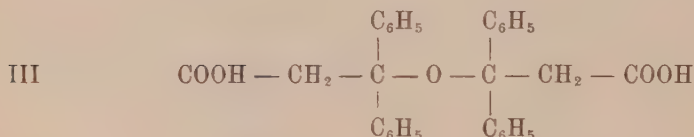
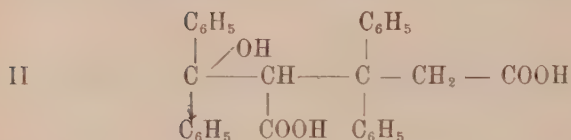
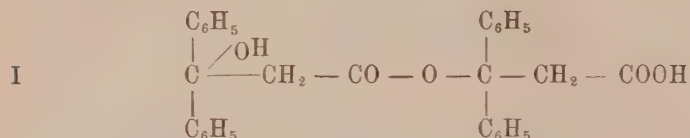
L'anidride fosforica, reagendo con l'acido  $\beta$ -difenil-lattico, dà un acido della formula  $\text{C}_{30} \text{H}_{26} \text{O}_5$ , per condensazione di due molecole di acido  $\beta$ -difenil-lattico, meno una molecola di acqua.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Questi Rend. 24, (1), 439 (1915).

<sup>(3)</sup> Heyl e Meyer, Ber. 28, 2787 (1895).

Questa eliminazione poteva essere avvenuta in vario modo; e, tra le formule più probabili, quelle da prendere in maggior considerazione erano le seguenti:



Però l'analisi del sale d'argento di questo acido, e la titolazione con  $\text{Na OH N}_{10}$ , hanno escluso la formazione di un etere del tipo della formula I; questa esclusione è confermata anche dal fatto che ho potuto ottenere, per azione dell'anidride fosforica sull'etere etilico dell'acido  $\beta$ -difenil-lattico, l'etere etilico, che saponificato con  $\text{KOH}$  alcoolica, dà lo stesso acido. E poichè con l'anidride acetica non reagisce, resta esclusa la presenza di un ossidrilico, è resa quindi probabile la formula III. Chiamerò perciò questo acido *deidro-di- $\beta$ -difenil-lattico*.

Siccome in questa reazione si poteva prevedere anche la formazione dell'acido  $\beta$ -difenil-acrilico, ho voluto confrontare l'acido deidro-di- $\beta$ -difenil-lattico con l'acido  $\beta$ -difenil-acrilico, che preparai seguendo le indicazioni di Rupe e Busolt (<sup>1</sup>), cioè per azione dell'anidride acetica e acetato sodico sull'acido  $\beta$ -difenil-lattico. Mi accorsi, allora, che, variando di poco le condizioni di esperienza, si forma, insieme coll'acido  $\beta$ -difenil-acrilico, un'altra sostanza la quale dà all'analisi risultati concordanti per la formula  $\text{C}_{20} \text{H}_{22} \text{O}_3$ , cioè per la formula dell'anidride dell'acido  $\beta$ -difenil-acrilico. Infatti ho potuto trasformarla nell'acido  $\beta$ -difenil-acrilico; e facendo agire su questo acido l'anidride acetica e l'acetato sodico, ho ottenuto egualmente l'anidride dell'acido  $\beta$ -difenil-acrilico.

Continuerò lo studio degli acidi fenil-lattici, con l'acido  $\beta$ -fenil-lattico.

(<sup>1</sup>) Rupe e Busolt, Ber. 40, 4537 (1907).



*Azione dell'anidride fosforica sull'acido  $\beta$ -difenil-lattico.*

*Acido deidro-di- $\beta$ -difenil-lattico.*

Ho preparato l'acido  $\beta$ -difenil-lattico, secondo le indicazioni di Rupe e Busolt (<sup>1</sup>). Facendo agire il bromo acetato di etile sul benzofenone, in soluzione nel benzolo, in presenza di zinco granulato, si ottiene l'etere etilico dell'acido  $\beta$ -difenil-lattico, il quale saponificato, dà l'acido.

A 3 gr. di acido  $\beta$ -difenil-lattico, disciolto ed in parte sospeso in 300 cc. di cloroformio anidro, a freddo, ho aggiunto a poco a poco, circa 10 gr. di anidride fosforica. La soluzione, da incolore diviene prima gialla, poi di un brl colore verde erba. Riscaldando a b. m., la colorazione verde, dopo circa 1 ora, passa al giallo arancio, poi al colore rosso, mentre tutto l'acido va in soluzione. Nel fondo del recipiente si raccoglie l'anidride fosforica colorata in rosso bruno. Dopo 6 ore di riscaldamento, decanto il cloroformio e lo distillo. Rimane un olio rosso, che poco dopo si rapprende in una massa di aghi, colorati in giallo arancio, che così impuri fondono a 154-156°. La cristallizzo da una mescolanza a parti eguali di acqua ed alcool etilico. Si ha così una sostanza in ciuffi di aghi di color giallo crema, fusibili a 155-158°. Cristallizza molto bene dall'acqua: si presenta allora in lunghissimi e fini aghi bianchi lucenti.

Si dissecca a 100° e si analizza:

I sostanza gr. 0,2092: CO<sub>2</sub> gr. 0,5942; H<sub>2</sub> O gr. 0,1022

II " " 0,2593: CO<sub>2</sub> " 0,7327; H<sub>2</sub> O " 0,1286

Donde %:

	Trovato	Calcolato per C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub>
C	77,47-77,07	77,20
H	5,46-5,55	5,60

Ho titolato questo acido con una soluzione di Na OH N/40:

I sostanza gr. 0,3526	Na OH adoperata gr. 0,0651
per l'acido monobasico si calcola Na OH . . .	" 0,0301
per l'acido bibasico si calcola Na OH . . .	" 0,0603
II sostanza gr. 0,0987	Na OH adoperata " 0,0184
per l'acido bibasico si calcola Na OH . . .	" 0,0170

Ho preparato il sale d'argento di questo acido deidro-di- $\beta$ -difenil-lattico nel seguente modo:

A gr. 0,50 del sale d'ammonio di questo composto ho aggiunto una soluzione di nitrato d'argento (la quantità teorica di nitrato d'argento): pre-

(<sup>1</sup>) Rupe e Busolt, loc. cit.

cipita così una sostanza bianca, fioccosa. In istufa a 100°, dopo 2 ore, sembra si alteri.

Se ne determina l'argento:

I sostanza tenuta in essicatore, su anidride fosforica, gr. 0,1915:  
Ag gr. 0,0608.

II sostanza gr. 0,1941: Ag gr. 0,0611.

Donde %:

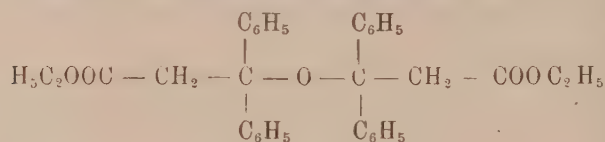
	Trovato	Calcolato per $C_{30}H_{24}O_5Ag_2$
Ag	31,74-31,46	31,76

Su 1 gr. di acido deidro-di- $\beta$ -difetil-lattico ho fatto agire, a caldo, per 2 ore l'anidride acetica e l'acetato sodico, ma ho ottenuto il prodotto inalterato.

L'acido deidro-di- $\beta$ -difetil-lattico è molto solubile in alcool etilico, metilico, in benzolo, in acetone e in cloroformio. Con  $H_2SO_4$  conc., a freddo, si colora in verde smeraldo; a caldo, in rosso.

*Azione dell'anidride fosforica sull'etere etilico dell'acido  $\beta$ -difetil-lattico.*

*Etere etilico dell'acido deidro-di- $\beta$ -difetil-lattico.*



Si disciolgono 5 gr. di etere etilico dell'acido  $\beta$ -difetil-lattico, in 200 cc. di cloroformio anidro, e poi si aggiungono circa 10 gr. di anidride fosforica. Si fa bollire a b. m. per 8 ore. La soluzione, da incolore, diviene di color giallo pallido, poi giallo verdastro, passa quindi al colore arancio e al rosso intenso.

Distillato il cloroformio, rimane un olio denso, di colore rosso, che si dissecca con  $CaCl_2$ , per due giorni; poi si distilla nel vuoto:

a 8 cm. si raccolgono i prodotti tra 210-215°; e si analizzano:

Sostanza gr. 0,3345:  $CO_2$  gr. 0,9703;  $H_2O$  gr. 0,1929.

Donde %:

	Trovato	Calcolato per $C_{24}H_{24}O_5$
C	79,10	78,16
H	6,45	6,51

Questa quantità in più di carbonio e in meno di idrogeno non deve meravigliare, poichè è dovuta alla presenza di tracce di etere etilico dell'acido  $\beta$ -difetil-acrilico, che si formano durante la distillazione.

Ho voluto provare se per saponificazione di questo etere potevo ottenere l'acido deidro-di- $\beta$ -difenil-lattico.

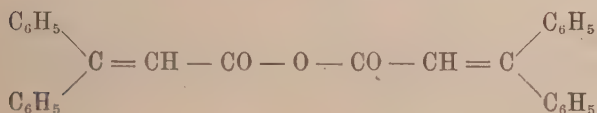
Ho disciolto questo etere in una soluzione di KOH alcoolica al 30 %, e ho fatto bollire per 2 ore. Poi ho distillato l'alcool, e, dopo aver aggiunto acqua ed estratto con etere, ho acidificato la soluzione con HCl diluito. Precipita una sostanza in fiocchi, di colore bianco sporco, che così impura fonde a 154-156°. Cristallizzata da una mescolanza di acqua ed alcool (1:1), si ha l'acido deidro-di- $\beta$ -difenil-lattico, in lunghi aghi, incolori, trasparenti e lucenti, che fondono a 156-158°.

Da 3 gr. di etere etilico dell'acido deidro-di- $\beta$ -difenil-lattico si ottengono circa gr. 2 di acido. Conviene quindi prepararlo saponificando l'etere etilico.

Anche questo, con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. si colora in verde smeraldo; per aggiunta di acqua, raffreddando la soluzione, precipita una sostanza in fiocchi, che fonde a 150-155° ed è acido deidro-di- $\beta$ -difenil-lattico impuro.

*Azione dell'anidride acetica sull'acido  $\beta$ -difenil-lattico.*

*Anidride dell'acido  $\beta$ -difenil-acrilico.*



Rupe e Busolt (<sup>1</sup>), facendo agire l'anidride acetica sull'acido  $\beta$ -difenil-lattico, ottennero l'acido  $\beta$ -difenil-acrilico.

Avendo voluto preparare di nuovo questo acido, come ho già detto, ho notato che si formano due sostanze, una è l'acido  $\beta$ -difenil-acrilico descritto da Rupe e Busolt: l'altra è l'anidride dell'acido  $\beta$ -difenil-acrilico.

Ho fatto agire per 3 ore, a caldo, gr. 10 di anidride acetica e gr. 10 di acetato sodico, su gr. 3 di acido  $\beta$ -difenil-lattico. Poi ho aggiunto acqua e riscaldato a b. m. per mandare via l'eccesso di anidride acetica. Per raffreddamento, solidifica la sostanza oleosa formatasi, che si era raccolta in fondo al recipiente; mentre nel liquido rimane sospesa una sostanza bianca, in piccole foglie lucenti. Si filtra e si scioglie poi tutto, in poco alcool bollente. Per raffreddamento si depositano dei piccoli aghi bianchi, che fondono a 120° circa.

Se alle acque madri si aggiunge un po' d'acqua e si fa bollire, quando la soluzione è fredda si depositano delle foglioline trasparenti, setacee, lucenti, fusibili a 158-160°, che sono acido  $\beta$ -difenil-acrilico.

(<sup>1</sup>) Rupe e Busolt, loc. cit.

La sostanza, fusibile a 120° circa, si ricristallizza dall'alcool. Si hanno così ciuffi di aghi bianchi, che fondono a 118-120°. Si disseccano a 100° e si analizzano:

Sostanza gr. 0,2015: CO<sub>2</sub> gr. 0,6171; H<sub>2</sub>O gr. 0,0939.

Donde %:

	Trovato		Calcolato per C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>
C	83,53	C	83,82
H	5,21	H	5,11

I risultati dell'analisi concordano dunque con la formula dell'anidride dell'acido β-difenil-acrilico. Infatti la sostanza si discioglie a caldo negli idrati alcalini.

Aggiungendo H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> diluito alla soluzione, e estraendo con etere, si può avere l'acido β-difenil-acrilico fusibile a 158-160°. Si ottiene anche questa anidride facendo agire l'anidride acetica e l'acetato sodico, a caldo, per 3 ore, sull'acido β-difenil-acrilico.

Questa anidride, con H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> conc., a freddo, si colora in verde smeraldo; a caldo, in rosso intenso.

**Chimica.** — *Sulle amalgame di magnesio* <sup>(1)</sup>. Nota di L. CAMBI e di G. SPERONI, presentata dal Socio R. NASINI.

Proseguendo nelle ricerche sulle amalgame dei metalli alcalino-terrosi, delle quali abbiamo già comunicate <sup>(2)</sup> quelle riguardanti le amalgame di calcio, esponiamo in questa Nota le esperienze da noi compiute sulle amalgame di magnesio.

Applicammo allo studio di queste leghe il metodo stesso descritto nella nostra Nota precedente.

Le amalgame vennero preparate nel modo ben noto, di disciogliere cioè il magnesio in pezzi ben tersi, con superficie di fresco rinnovata, nel mercurio bollente <sup>(3)</sup>. Facemmo avvenire la reazione in tubi di vetro Jena ed in atmosfera di azoto puro.

Il mercurio adoperato era puro, ridistillato; il magnesio era quello del commercio, in lastre. L'analisi ci ha indicato in esso un contenuto di magnesio del 99 per cento; conteneva alluminio e ferro, complessivamente per il 0.36 su cento.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano, diretto dal prof. G. Carrara.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti 1914, II, 599.

<sup>(3)</sup> Wanklin e Chapmann, Journal Chem. Soc. 19, pag. 144; Kerp, Böttger, Iggena, Zeit. anorg. Chemie, 25 (1900), pag. 33.



Per le miscele ad un contenuto di magnesio superiore ai 20 atomi su cento, per avere una formazione completa dell'amalgama senza incorrere in troppo rilevanti variazioni nei rapporti fra magnesio e mercurio, preferimmo iniziare soltanto la formazione dell'amalgama in tubo aperto e riscaldare poi a 390°-400° in tubo chiuso: tale riscaldamento prolungammo per 36 o 48 ore a seconda dei casi. Tutte le varie miscele poi, indistintamente, prima di sottoporle all'analisi termica, vennero riscaldate per 48 ore circa, a 150°.

Le ricerche che ora comunichiamo si arrestano alla miscela 1 Mg : 1 Hg, perchè già questa offerse notevole difficoltà ad assumere un aspetto uniforme: il magnesio in questi rapporti finisce per reagire assai lentamente, alle temperature alle quali operammo, con l'amalgama formatasi inizialmente. Occorrerebbe agire a pressioni elevate per poter raggiungere la temperatura di fusione completa di queste leghe ad elevato tenore di magnesio. Si presenta dunque un caso analogo a quello osservato nelle amalgame di calcio.

L'analisi termica venne compiuta con gli stessi apparecchi descritti a proposito delle amalgame di calcio. Durante l'analisi stessa, le amalgame vennero mantenute in atmosfera di anidride carbonica secca che anche in questo caso non aveva azione chimica sensibile su di esse, mentre invece le preservava assai bene dall'ossidazione e dall'umidità atmosferica.

Eseguimmo due serie di analisi termiche, l'una con letture dirette, l'altra con un galvanometro registratore: usammo generalmente 30 gr. di lega, e a questa quantità si riferiscono le durate di arresto più oltre riportate. Le temperature di inizio di congelamento vennero determinate, per il tratto da 0 a 20 atomi su cento di magnesio, impiegando 70 grammi di ogni miscela ed agitando opportunamente la lega durante il raffreddamento.

In numerosi casi controllammo, dopo l'analisi termica, la composizione della lega, trattando la massa totale di essa con acido solforico diluito e dosando il magnesio in un'aliquota della soluzione ottenuta: nella tabella che segue riportiamo questi dati analitici che dimostrano come durante l'analisi termica le varie amalgame subissero variazioni pressochè trascurabili di composizione.

Notiamo, infine, che il raffreddamento nelle nostre misure venne seguito fino alla temperatura del miscuglio frigorifero anidride carbonica solida-acetone.

I dati termici sono riassunti nella tabella e nel diagramma seguenti:

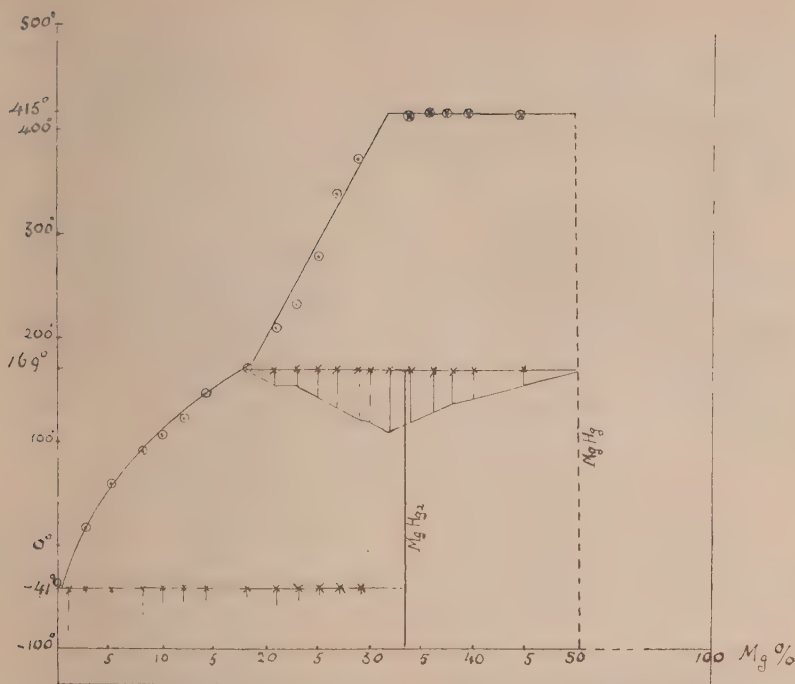
Num.	Mg. % in gr. atomi	Mg. % in gr. preparato	Mg. % in gr. trovato analiticam.	Inizio della cristallizza- zione	Arresto	Durata dell'arresto	Eutettico	Durata dell'eutet- tico	Tempera- tura di ebullizione
1	0	0	0	39°,6	—	—	—	—	—
2	1	0,12	0,12	?	—	—	—41°	120"	—
3	2,5	0,31	0,31	17	—	—	—41	100	—
4	5	0,64	—	55	—	—	—41	100	—
5	8	1,04	1,04	89	—	—	—41	90	—
6	10	1,32	1,34	106	—	—	—41	50	—
7	12	1,62	—	119	—	—	—	—	—
8	14	1,93	1,94	145	—	—	—41	40	—
9	18	2,58	2,48	168	168°	—	—41	50	—
10	21	3,11	2,95	207	168	40"	—41	50	—
11	23	3,48	—	230	168	40	—41	50	—
12	25	3,88	3,64	277	169	80	—41	20	—
13	27	4,27	4,21	335	169	110	—41	20	—
14	29	4,71	4,25	370	169	150	—41	10	—
15	30	4,94	5,08	?	169	150	—41	10	405°
16	32	5,37	5,64	—	169	170	—	—	412
17	34	5,87	5,96	—	169	150	—	—	412
18	36	6,36	6,73	—	169	130	—	—	415
19	38	6,86	—	—	169	100	—	—	415
20	40	7,40	7,56	—	169	80	—	—	415
21	45	9,02	—	—	169	40	—	—	415
22	50	10,81	—	—	169	10	—	—	—

L'analisi termica adunque indica nettamente la presenza del composto  $\text{Mg Hg}_2$  che fonde decomponendosi, a 168°. Indica pure la presenza del composto  $\text{Mg Hg}$ , per quanto questa non possa affermarsi in modo assoluto avendo appunto dovuto limitare lo studio del sistema alla lega avente il rapporto 1 Mg:1 Hg.

Alla concentrazione di 30 atomi di magnesio, su cento, le amalgame raggiungono la temperatura d'ebollizione, a pressione ordinaria, di 415°: oltre questo rapporto, le miscele non fondono completamente alla pressione atmosferica.

I nostri dati differiscono alquanto dalle osservazioni di Kerp, Böttger ed Iggena <sup>(1)</sup>: questi autori dicono che la solubilità del magnesio a 300°.

<sup>(1)</sup> Kerp, Böttger e Iggena, loc. cit., pag. 34.



nel mercurio, è di circa una parte su cento, mentre dalle nostre misure risulta che già a  $280^\circ$  il magnesio ha una solubilità del 3,88 su cento. La diversità dei dati deve forse attribuirsi ad un incompleto stabilirsi dell'equilibrio, nelle esperienze di questi autori; d'altra parte non sappiamo come essi operassero in questa determinazione. Concorda invece col nostro dato la solubilità, che gli stessi autori indicano a temperatura ambiente, di 0,313 su cento; noi troviamo che tale soluzione è saturata a  $17^\circ$ .

I sistemi Ca-Hg e Mg-Hg, nei due tratti studiati presentano una certa analogia: le amalgame di magnesio si differenziano però per una maggiore solubilità del magnesio ( $\text{Mg Hg}_2$ ), rispetto al calcio ( $\text{Ca Hg}_4$ ), nel mercurio. A  $109^\circ$ , ad esempio, l'amalgama saturata di calcio ha una concentrazione di 2,86 % atomi Ca (0,63 % grammi) <sup>(1)</sup>, contro 10 % atomi Mg (1,34 % grammi), a  $106^\circ$ , dell'amalgama di magnesio.

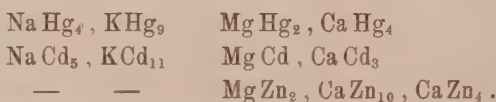
In accordo osserviamo che l'amalgama di calcio, saturata, bolle, a pressione atmosferica, a  $377^\circ$  ed ha la composizione di 13-14 % atomi di calcio, mentre quella di magnesio, pure saturata, bolle a  $415^\circ$  ed ha la composizione di 32-34 % atomi.

<sup>(1)</sup> Cambi e Speroni, loc. cit., pag. 604.

Finora erano stati descritti due composti fra magnesio e mercurio:  $\text{Mg Hg}_6$  separato per filtrazione da amalgame semifluide <sup>(1)</sup>, ed  $\text{Mg Hg}_4$  la cui esistenza era stata dedotta in base a misure di calori specifici <sup>(2)</sup>. L'analisi termica non conferma questi composti. Miscela  $\text{Mg}:6 \text{ Hg}$  si conservano del resto semifluide, eterogenee. Rispetto poi al metodo con cui venne isolato il presunto composto  $\text{Mg Hg}_6$ , rimandiamo alle osservazioni che noi abbiamo fatto a proposito dei composti delle amalgame di calcio.

Il composto  $\text{Mg Hg}_2$  trova l'analogo nel noto composto  $\text{Mg Zn}_2$ , mentre il composto probabile  $\text{Mg Hg}$  avrebbe un riscontro nel composto  $\text{Mg Cd}$ .

Conchiudendo infine sui rapporti fra le amalgame di calcio e quelle di magnesio, riportiamo le formole dei seguenti composti metallici che mostrano un'analogia di comportamento fra le due coppie omologhe sodio-potassio. magnesio-calcio:



Per un confronto sistematico sui vari composti metallici presentano interesse le ricerche che stiamo compiendo sulle amalgame di stronzio e di bario.

**Chimica-fisica.** — *Analisi termica delle miscele degli idrati alcalini coi corrispondenti alogenuri.* I. *Composti di potassio* <sup>(3)</sup>.  
Nota di GIUSEPPE SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto, da molto tempo, che gli ossidi di alcuni metalli possano combinarsi coi rispettivi sali alogenati, dando luogo alla formazione di composti stabili ben definiti. Molti di questi composti, che vengono chiamati ossialogenuri, sono stati preparati per via umida.

W. Spring e M. Lucion <sup>(4)</sup> studiarono il comportamento dell'idrato di rame nelle soluzioni dei rispettivi sali alogenati, e riuscirono ad isolare i tre ossialogenuri corrispondenti:  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Egualemente, per il mercurio, Cox <sup>(5)</sup> ottenne un ossifluoruro:  $\text{Hg Fl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Millon e Thummel <sup>(6)</sup> riuscirono a preparare i quattro ossicloruri

<sup>(1)</sup> Kerp, Böttger e Iggena, loc. cit., pag. 34.

<sup>(2)</sup> Bachmetjeff e Wsharoff, Jahr. Ber., 1893, pag. 108.

<sup>(3)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

<sup>(4)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 2, 195 (1892).

<sup>(5)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 40, 146 (1904).

<sup>(6)</sup> Ann. Chem. Journ., 29, 319 (1903).



$\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$  ,  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$  ,  $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$  ,  $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$  , e gli ossi-bromuri di analoga composizione; Rammelsberg <sup>(1)</sup> l'ossioduro  $\text{HgI}_2 \cdot 3\text{HgO}$  .

Uno studio accurato fece D. Strömbolm <sup>(2)</sup> sugli ossisali del piombo e riuscì ad isolare i seguenti composti ossialogenati:  $6\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $3\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ;  $6\text{PbO} \cdot \text{PbBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $3\text{PbO} \cdot \text{PbBr}_2 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{PbO} \cdot \text{PbBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ;  $6\text{PbO} \cdot \text{PbI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $9\text{PbO} \cdot \text{PbI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $3\text{PbO} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{PbO} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  .

Questa proprietà di formare composti ossialogenati si estende, oltre ai sopracitati, ad alcuni altri metalli, fra i quali il Ca , Mg , Zn , e i di cui composti sono descritti dettagliatamente nella letteratura.

Mentre però le cognizioni sulla formazione di questi composti ossialogenati per via umida sono estese, assai scarsi e limitati sono gli studi sul comportamento, ad alta temperatura, degli stessi ossidi metallici verso i corrispondenti sali alogenati. La ragione di questo deve attribuirsi alla facile alterabilità di molti ossidi e alla grandissima difficoltà che essi presentano alla fusione.

Le ricerche, a quanto mi consta, si riducono a quelle di Ruer <sup>(3)</sup>, il quale studiò il sistema  $\text{PbO} - \text{PbCl}_2$ ; di C. Sandonnini <sup>(4)</sup>, il quale estese lo studio termico ai due sistemi  $\text{PbO} - \text{PbBr}_2$  e  $\text{PbO} - \text{PbFl}_2$ , e a quelle di W. Truthe <sup>(5)</sup> il quale prese in esame il sistema  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}_2\text{Cl}_2$  .

Dalle esperienze di questi autori risulta che, mentre per il sistema  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{PbO} - \text{PbFl}_2$  non si nota formazione di alcun composto, per i sistemi fra l'ossido di piombo e i corrispondenti cloruro e bromuro si ha formazione di composti ossialogenati ben definiti.

Data la scarshezza delle nostre cognizioni, mi parve interessante di estendere le ricerche in questo campo; e approfittando della facilità alla fusione e stabilità degli idrati alcalini, intrapresi a studiare il comportamento di questi sali nelle miscele dei corrispondenti sali alogenati, per vedere se anche per i metalli alcalini era possibile la formazione di composti ossialogenati.

Vennero perciò anzitutto sperimentati i quattro seguenti sistemi:  $\text{KOH} - \text{KFl}$  ,  $\text{KOH} - \text{KCl}$  ,  $\text{KOH} - \text{KBr}$  ,  $\text{KOH} - \text{KJ}$  , i cui risultati sono esposti nella presente Nota.

Lo studio di questi sistemi viene reso alquanto difficile: in primo luogo, perchè non si riesce a trovare un recipiente il quale sia completamente inattaccabile dagli idrati alcalini: secondariamente, perchè questi ultimi sali ten-

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann., 48, 182; 131, 524.

<sup>(2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 38, 429 (1904).

<sup>(3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 49, 365 (1906).

<sup>(4)</sup> Rend. R. Accad. Lincei [5], 23, I, 959 (1914).

<sup>(5)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 76, 165 (1912).

dono ad assorbire notevoli quantità di umidità e di anidride carbonica dell'aria.

Siccome dalle numerose esperienze di molti autori, fra i quali Scheuner-Kestner <sup>(1)</sup>, Dittmar <sup>(2)</sup>, Le Blanc e Brode <sup>(3)</sup>, Liebenon e Strasser <sup>(4)</sup>, Lorenz e Sacher <sup>(5)</sup>, Le Blanc e Bergmann <sup>(6)</sup>, i quali studiarono l'attaccabilità dei metalli mediante gli idrati alcalini fusi, appare che l'argento, fra tutti i metalli, dopo l'oro, presenta la proprietà di esser attaccato il più leggermente dagli idrati alcalini, specie quando la temperatura non sia troppo alta, e il sale fuso sia fuori del contatto dell'aria, mi servii, come recipiente per la fusione delle diverse miscele, di crogiuoli di argento. Il crogiuolo veniva messo entro un cilindro di ferro posto dentro un fornello elettrico a resistenza di nichel, e ben chiuso superiormente con un coperchio di porcellana, attraverso il quale si faceva arrivare una forte corrente di azoto, in modo da evitare l'azione dell'umidità e dell'anidride carbonica dell'aria sulla miscela fusa.

Per la misura delle temperature, non potendo usare la pila termoelettrica platino-platino rodio, poichè nella fusione il platino viene fortemente attaccato, dovetti ricorrere ad un termoelemento di argento-nichel. Questo termoelemento venne da me costruito in laboratorio con due fili calibrati, ciascuno dello spessore di 0,5 mm.

Le curve di solidificazione vennero determinate immergendo direttamente la pila nella massa fusa, poichè, ponendo la pila dentro un piccolo cilindro pure di argento, si notavano sulle curve di solidificazione, in modo assai poco netto ed evidente, le variazioni di calore che avvengono nella massa durante il raffreddamento.

Operando in questo modo, si osserva, però, che il filo di nichel si copre di uno strato sottilissimo nero, forse dovuto alla formazione di ossido di nichel, mentre il filo di argento, dopo un uso assai prolungato, viene intaccato leggermente; tuttavia ho osservato che la forza elettromotrice dell'elemento si mantiene sensibilmente la stessa, portando quindi, sui risultati ottenuti, delle alterazioni assai piccole e, praticamente, del tutto trascurabili.

Con questo termoelemento vennero determinate le curve di solidificazione di tutte le miscele, le cui temperature di solidificazione non erano di molto superiori ai 900°; per un piccolo numero di miscele, quali quelle più ricche in fluoruro, dovetti servirmi di un crogiuolo di platino e di una pila

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. Chim. [3], 15, 1250.

<sup>(2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem., 24, 76 (1815).

<sup>(3)</sup> Zeitschr. f. Elektr. Chem., 8, 719 (1902).

<sup>(4)</sup> Zeitschr. f. Elektr. Chem., 3, 333 (1897).

<sup>(5)</sup> Elektrolyse gesmolzener Salze III.

<sup>(6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., 42, 4728 (1909).

platino - platino rodio. Data però la povertà di queste miscele in idrato alcalino, l'attacco sia del crogiuolo di platino sia della pila fu quasi nullo.

Le curve di solidificazione eseguite coll'elemento Ag-Ni, vennero ottenute seguendo le variazioni della forza elettromotrice, espressa in millivolts di un galvanometro Siemens ed Halske.

Da questi dati espressi in millivolts, si passa alle temperature corrispondenti esprimendo la forza elettromotrice come funzione della temperatura, prendendo cioè un sistema di assi cartesiani e portandovi in esso come ascisse le temperature e come ordinate le forze elettromotrici espresse in millivolts.

Per la graduazione degli strumenti furono presi i punti di ebollizione dell'acqua (100°), dell'anilina (183°), il punto di fusione dello stagno (232°), dello zinco (419°), dell'antimonio (624°), determinati colla pila Pt-Pt-Rh, e le forze elettromotrici espresse in millivolts corrispondenti a questi punti, eseguiti colla pila Ag-Ni.

I prodotti adoperati provenivano tutti dalla ditta C. Erba di Milano, e alla fusione si mostrarono assai puri.

Venne determinato, prima di iniziare le ricerche sperimentali, il contenuto in acqua e in carbonato dell'idrato potassico.

Le analisi, eseguite sul prodotto preso da un vaso aperto per la prima volta, diedero i seguenti risultati:

KOH contiene:  $\text{KOH} = 89.53 \%$  ;  $\text{K}_2\text{CO}_3 = 1.47 \%$  ;  $\text{H}_2\text{O} = 9 \%$  .

Per eliminare completamente l'acqua contenuta nell'idrato alcalino, le quantità di esso di ciascuna miscela venivano da sole portate alla fusione e mantenute a questa temperatura per tre, quattro ore, in forte corrente di azoto. Durante questo riscaldamento la temperatura venne sempre tenuta alquanto al disotto di 500°, poichè al disopra di questa temperatura il crogiuolo di argento viene piuttosto fortemente intaccato. Dopo l'eliminazione completa dell'acqua, venivano aggiunte le quantità corrispondenti degli altri sali.

Nel corso delle esperienze vennero usate sempre miscele di una massa costante eguale a trenta grammi.

#### *Sistema KOH-KF1.*

Il punto di fusione di KOH venne da me trovato a 380° e si discosta alquanto da quello dato da Hevesy <sup>(1)</sup> (360°), e maggiormente da quello dato da Neuman e Bergve <sup>(2)</sup> (345°). Il punto di trasformazione, secondo Hevesy (loc. cit.), giace a 248°; dalle mie misure risulta a 260°.

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. physik. Ch., 73, 667 (1910).

<sup>(2)</sup> Zeitschr. f. Elektroch., 20, 271 (1914).

Il fluoruro potassico solidifica a  $857^{\circ}$ . Questa temperatura è in buon accordo con quella trovata da Plato <sup>(1)</sup> ( $859^{\circ}.9$ ) e da Karandzen <sup>(2)</sup> ( $867^{\circ}$ ); differisce alquanto da quelle date da Kurnakow e Žemčuzhny <sup>(3)</sup> ( $837^{\circ}$ ), da Puschin e Baskow <sup>(4)</sup> ( $885^{\circ}$ ).

Le temperature di solidificazione di tutte le miscele stanno fra i punti di solidificazione dei due componenti, i quali sono completamente miscibili allo stato solido dando luogo alla formazione di cristalli misti di una sola specie. Conseguentemente al formarsi di soluzioni solide, il punto di trasformazione di KOH, come risulta dalle curve di solidificazione, va gradatamente abbassandosi coll'aumentare, nelle miscele, della concentrazione del fluoruro potassico (vedi tabella 1<sup>a</sup> e fig. 1<sup>a</sup>).

#### *Sistema KOH-KCl.*

Il cloruro potassico da me adoperato fondeva a  $776^{\circ}$ . Il suo punto di fusione sta quindi in buon accordo con quello dato da Hüttner e Tammann <sup>(5)</sup> ( $778^{\circ}$ ), da Menge <sup>(6)</sup> ( $776^{\circ}$ ), da Truthe <sup>(7)</sup> ( $775^{\circ}$ ), da Sandonnini <sup>(8)</sup> ( $776^{\circ}$ ); è di alcuni gradi inferiore a quello trovato da Kurnakow e Žemčuzhny <sup>(9)</sup> ( $790^{\circ}$ ) e da Ruff e Plato <sup>(10)</sup> ( $790^{\circ}$ ).

Come appare dal diagramma fig. 2<sup>a</sup>, la curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione di KCl a quello di KOH, presentando un evidente gomito alla temperatura di  $430^{\circ}$  e alla concentrazione di circa 67 mol. % di idrato potassico. Le miscele da 36 a 67 mol. % di KOH presentano, oltre all'arresto di cristallizzazione primaria, un secondo arresto a  $430^{\circ}$ ; le miscele da 0 a 25. e da 47 a 100 % mol. di KOH presentano un intervallo di cristallizzazione, dovuto alla formazione di cristalli misti.

Questi due sali presentano perciò il 4° tipo di Roozeboom: danno cioè luogo a formazione di cristalli misti di due specie, con lacuna di miscibilità.

Il punto di trasformazione di KOH viene notevolmente abbassato per aggiunta di KCl, tanto che a 82° mol. % di idrato potassico risulta già a circa  $120^{\circ}$ .

A questa temperatura si nota nelle curve di raffreddamento un forte arresto.

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 350 (1907).

<sup>(2)</sup> Zbl. Min. Geol., 728 (1909).

<sup>(3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 74, 90 (1912).

<sup>(4)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 81, 350 (1913).

<sup>(5)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 43, 224 (1905).

<sup>(6)</sup> Dissertation, Göttingen 1911.

<sup>(7)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 76, 136 (1912).

<sup>(8)</sup> Rend. R. Accad. dei Lincei (5), 20, I, 457 (1911).

<sup>(9)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 52, 186 (1907).

<sup>(10)</sup> Ber. chem. Ges., 36, 2357 (1903).



Questo arresto, il quale assume un massimo di durata a circa 82 mol. % di KOH e si rende nullo rispettivamente a 20 e a 100 mol. % di idrato potassico, è un eutettico che si forma tra il punto di trasformazione di KOH e il limite dei cristalli misti che si formano dalla parte dell'idrato potassico.

Mentre però si potè seguire con ogni sicurezza l'abbassarsi della trasformazione di KOH, e il formarsi dell'arresto eutettico, non fu possibile di cogliere con sicurezza alcun punto della curva di cristallizzazione discendente dal limite delle soluzioni solide di KCl in KOH (vedi tabella 2<sup>a</sup>, fig. 2<sup>a</sup>).

TABELLA I.

Peso % KOH	Peso % KCl	Mol. % KOH	Mol. % KCl	Temperature inizio cristallizzazione	Temperature fine cristallizzazione	Temperature trasformazione KOH
0.00	100.00	0.00	100.00	857	—	—
10.00	90.00	10.40	89.60	835	790	—
20.00	80.00	20.34	79.66	795	750	—
30.00	70.00	30.63	69.37	750	700	138
40.00	60.00	40.80	59.20	710	660	142
50.00	50.00	51.14	48.86	665	615	155
60.00	40.00	61.14	38.86	625	560	170
70.00	30.00	71.02	28.98	570	505	188
80.00	20.00	80.79	19.21	505	460	200
90.00	10.00	90.39	9.61	450	415	220
95.00	5.00	95.15	4.85	420	395	235
100.00	0.00	100.00	0.00	380	—	265

TABELLA II.

Peso % KOH	Peso % KOH	Mol. % KOH	Mol. % KCl	Temperature inizio cristallizzaz.	Tempera- ture I arresto	Temperature fine cristallizzaz.	Temper. trasforma- zione KOH	Temper. arresto eutettico	Durata in secondi
00.00	100.00	00.00	100.00	776	—	—	—	—	—
10.00	90.00	12.94	87.06	734	—	660	—	—	—
20.00	80.00	24.65	75.35	692	—	560	—	—	—
30.00	70.00	36.06	63.94	645	430	—	—	125	30
40.00	60.00	47.02	52.98	585	432	—	—	125	80
50.00	50.00	57.05	42.95	475	430	410	—	128	120
60.00	40.00	66.87	33.13	430	430	400	—	130	140
70.00	30.00	75.61	24.39	422	—	395	—	128	170
80.00	20.00	84.02	15.98	415	—	390	150	122	100
90.00	10.00	92.48	7.52	402	—	385	215	120	50
95.00	5.00	96.19	3.81	395	—	385	245	110	20
100.00	00.00	—	00.00	380	—	—	265	—	—

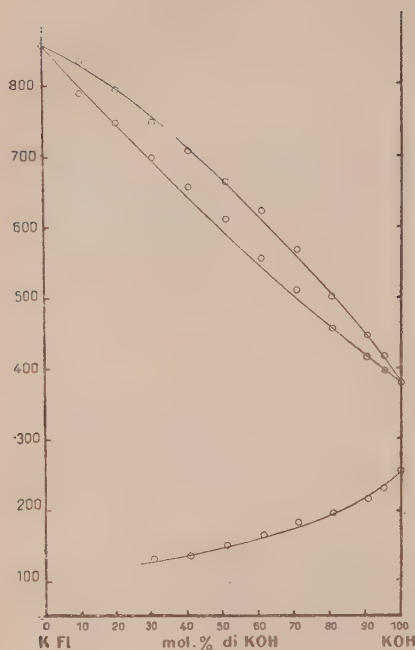


FIG. 1.

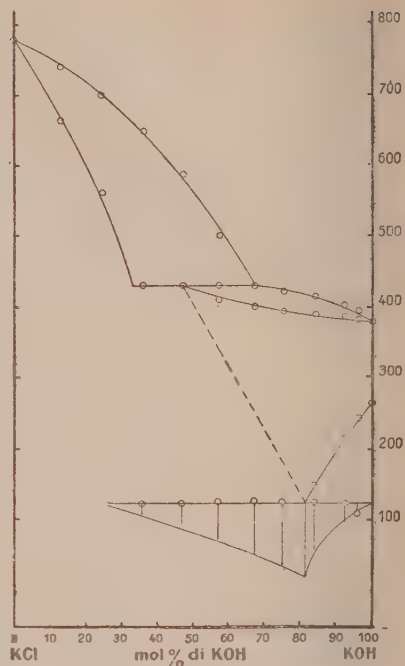


FIG. 2.

### Sistema KOH-KBr.

Il punto di fusione del bromuro potassico da me usato giaceva a  $760^{\circ}$ , e concorda perciò con quello di Ruff e Plato (loc. cit.) ( $750^{\circ}$ ), di Kurnakov e Žemčuzny (loc. cit.) ( $757^{\circ}$ ); è alquanto superiore a quello dato da Hüttner e Tammann (loc. cit.) ( $740^{\circ}$ ), da Amadori<sup>(1)</sup> ( $740^{\circ}$ ) e da De Cesaris<sup>(2)</sup> ( $730^{\circ}$ ).

I dati termici di questo sistema sono raccolti nella tabella 3<sup>a</sup> e graficamente rappresentati nella fig. 3<sup>a</sup>.

Il diagramma di solidificazione mostra che i due componenti, se si eccettua la formazione di cristalli misti in rapporti piuttosto ristretti dalla parte di KOH, sono completamente miscibili allo stato liquido.

L'arresto eutettico giace a  $300^{\circ}$  e assume un massimo di durata a 75 mol. % di KOH, mentre si annulla rispettivamente a 0 e a 85 circa mol. % di idrato potassico.

(<sup>1</sup>) Rend. R. Accad. Lincei [5], 20, II, 572 (1911).

(<sup>2</sup>) Rend. R. Accad. Lincei [5], 20 (1911).

Dalle curve di raffreddamento appare che il punto di trasformazione di KOH si abbassa dapprima rapidamente, tanto che per la miscela a circa 90° mol. % di KOH giace a 205°; poi, per tutte le altre miscele rimane pressochè costante a questa temperatura.

*Sistema KOH-KJ.*

L'ioduro potassico da me adoperato solidificava a 695°. Questa temperatura concorda pienamente coi punti di fusione dati dalla maggior parte degli autori sopracitati: Ruff e Plato (loc. cit.) (705°), Kurnakow e Zemčuzny (loc. cit.) (693°), Hüttner e Tammann (loc. cit.) (680°).

La curva di cristallizzazione primaria è costituita da due rami, i quali, scendendo dai punti di fusione dei due componenti s'intersecano in un punto eutettico a circa 73 mol. % di KOH e alla temperatura di 250°.

La trasformazione dell'idrato potassico avviene a una temperatura di assai poco superiore a quella dell'arresto eutettico.

Dalle curve di raffreddamento si può tuttavia cogliere con sufficiente sicurezza l'inizio della trasformazione (vedi fig. 4<sup>a</sup>, tav. 4<sup>a</sup>).

Riassumendo, dai risultati termici ottenuti si conclude che l'idrato potassico dà:

col fluoruro, soluzioni solide in ogni rapporto;

col cloruro e col bromuro, soluzioni solide di due specie, con lacuna di miscibilità;

coll'ioduro, formazione di un semplice eutettico.

TABELLA III.

Peso % KOH	Peso % KBr	Mol. % KOH	Mol. % KBr	Temperature inizio cristallizzazione	Temperature arresto eutettico	Durate in secondi	Temperature trasformazione KOH
0.00	100.00	0.00	100.00	760	—	—	—
2.50	97.50	6.94	93.06	680°	270	20	190
10.00	90.50	19.35	80.65	595	295	30	190
20.00	80.00	34.31	65.69	520	300	50	195
30.00	70.00	47.74	52.26	440	305	80	205
40.00	60.00	58.67	41.33	355	305	90	205
50.00	50.00	67.94	32.06	310	300	120	195
60.00	40.00	76.43	23.57	340	300	100	195
70.00	30.00	83.33	16.67	365-325	280	30	195
80.00	20.00	89.37	10.63	370-350	—	—	205
90.00	10.00	95.24	4.76	375	—	—	230
100.00	0.00	100.00	0.00	380	—	—	265

TABELLA IV.

Peso % KHO	Peso % KJ	Mol. % KOH	Mol. % KJ	Temperature inizio cristallizzazione	Temperature arresto eutettico	Durate in secondi	Temperature trasformazione KOH
0.00	100.00	0.00	100.00	695	—	—	—
2.50	97.50	6.94	93.07	665	245	20	—
10.00	90.00	25.00	75.00	580	250	45	—
20.00	80.00	42.17	57.83	485	255	60	—
30.00	70.00	55.79	44.21	365	255	90	—
40.00	60.00	66.45	33.55	290	250	130	—
50.00	50.00	74.79	25.21	270	245	140	260
60.00	40.00	81.68	18.32	310	245	100	260
70.00	30.00	87.41	12.59	335	245	60	260
80.00	20.00	92.25	7.25	360	245	40	260
90.00	10.00	96.38	3.62	375	245	20	265
100.00	0.00	100.00	0.00	380	—	—	265

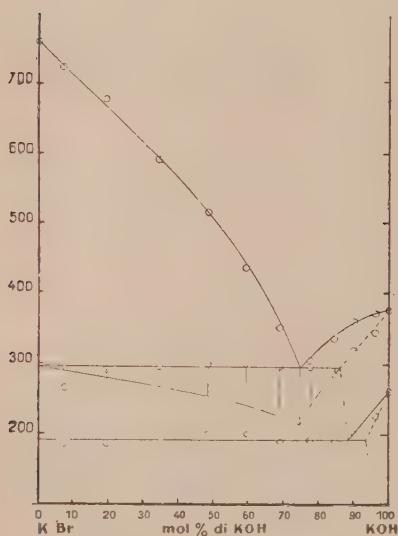


FIG. 3.

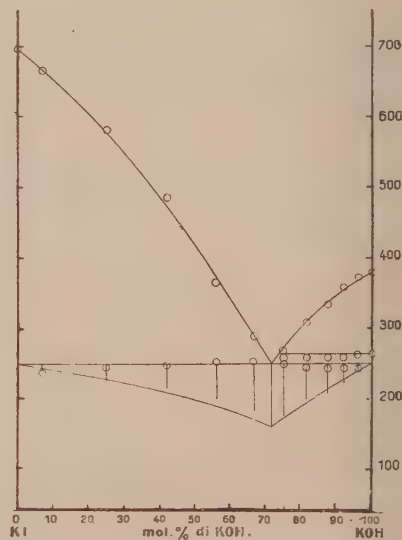


FIG. 4.

Chimica-fisica. — *Sul potere elettromotore delle amalgame di magnesio e ancora sul potere elettromotore delle amalgame di calcio.* Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.



Chimica generale. — *Azione dei sali neutri sulla costante dell'equilibrio chimico* <sup>(1)</sup>. Nota di G. POMA e di G. ALBONICO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'intimo meccanismo secondo il quale si determina la singolare proprietà, posseduta dai sali neutri, di accelerare il decorso di alcune reazioni, è ancor oggi perfettamente oscuro; vi sono però elementi per ritenere che esso sia collegato con l'anomalia che gli elettroliti forti presentano nei riguardi della legge di azione di massa, e quindi anche col problema fondamentale che concerne l'essenza del processo di soluzione.

Uno di noi <sup>(2)</sup> ebbe già occasione di concorrere a dimostrare sperimentalmente:

1°) che l'intensità dell'azione spiegata dai sali neutri è in stretta relazione con la natura chimica dei loro anioni, e va ordinatamente diminuendo passando dai cloruri ai bromuri e da questi ai nitrati ed agli ioduri;

2°) che essa è indipendente dalla natura chimica dei loro cationi;

3°) che essa sembra essere proporzionale, non già alla concentrazione salina complessiva della soluzione, ma solo alla sua concentrazione ionica.

Questi risultati bastano a dimostrare che l'azione dei sali neutri sulla velocità di reazione non è dovuta, nè in modo esclusivo e neppure in modo prevalente, alla probabile formazione degli idrati in soluzione. Per venire ora rapidamente allo scopo della presente comunicazione, ci limitiamo a ricordare che uno di noi <sup>(3)</sup>, al fine di chiarire questo argomento, ha cercato di realizzare un fatto omologo a quello dell'azione dei sali neutri sulla velocità di reazione, in un ordine di fenomeni completamente diverso da quello in cui tale influenza era stata fin allora studiata. Se si determina, misurando la forza elettromotrice di una pila convenientemente preparata ed impiegando la nota formola del Nernst, la concentrazione dello ione rameico in una serie di soluzioni acquose contenenti nitrato di rame ad una concentrazione costante e quantità variabili di un nitrato alcalino od alcalino-terroso, si osserva che, in contrasto con la legge di azione di massa, la concentrazione apparente dello ione rameico cresce col crescere di quella del sale

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Parma.

<sup>(2)</sup> G. Poma, *Ueber Neutralsalzwirkung*. Meddel. K. Vetens. Akad. Nobelinstitut. Bd. 2, n. 11. Uppsala, 1912.

<sup>(3)</sup> G. Poma ed A. Patroni, *Einfluss der Neutralsalze auf den Zustand der Ionen in Lösung*. Erste Mitteilung-Ztschr. physik. Chemie, 87, 196 (1914); G. Poma, *Neutralsalzwirkung und Zustand der Ionen in Lösung*, Zweite Mitteil. Ztschr. physik. Chemie, 88, 678 (1914).

neutro. Altrettanto si verifica, *ceteris paribus*, per la concentrazione dello ione idrogenico, quando essa pure venga determinata col metodo elettrometrico nelle soluzioni acquose di un acido qualsiasi.

L'azione esercitata dai sali neutri sulla concentrazione apparente degli ioni rameici ed idrogenici possiede le seguenti caratteristiche:

1°) la sua intensità è una funzione della natura chimica dei *cationi*; essa cresce al crescere dell'affinità per l'acqua dei sali che li contengono: infatti, ordinandoli secondo la loro crescente attività, si ottiene la serie Rb, K, Na, Li, Ca e Mg;

2°) essa non è una proprietà esclusiva degli elettroliti, poichè la presenza di sostanze non ionizzate, almeno in misura apprezzabile, ma fortemente acquaaffini, come sono gli alcoli metilico ed etilico (<sup>1</sup>), esercita sulla concentrazione dello ione rameico una influenza analoga a quella dei sali deliquescenti;

3°) al crescere della diluizione dello ione rameico, essa diminuisce fortemente.

Per queste ragioni si può concludere che l'influenza dei sali neutri sulla concentrazione apparente degli ioni rameici ed idrogenici, a differenza di quanto abbiamo visto sussistere per quella che essi spiegano sulla velocità di reazione, può essere ritenuta, allo stato attuale della questione, la conseguenza della formazione degli idrati in soluzione. Allo scopo appunto di valutare l'attendibilità di una tale interpretazione, e, soprattutto, di estendere la cerchia delle nostre conoscenze sull'argomento, abbiamo pensato di studiare in modo sistematico e completo l'azione che i sali neutri esercitano sugli equilibri chimici. Per ragioni evidenti di semplicità, abbiamo prescelto la reazione



che, come è noto, venne studiata dal Berthelot (<sup>2</sup>). Per far raggiungere più rapidamente al sistema lo stato di equilibrio, lo abbiamo messo in presenza di un acido forte.

La costante di questo equilibrio è quasi indipendente dalla temperatura e, come vuole la legge di Guldberg e Waage, dalle concentrazioni iniziali che le singole sostanze reagenti avevano nella miscela. Questi fatti appaiono ovvii ad un primo esame, ma lo sembrano meno, quando si tenga presente che l'acqua e l'alcool, essendo sostanze dissocianti ed ossidrilate, sono liquidi

(<sup>1</sup>) Uno di noi, in collaborazione con B. Tanzi, ha dimostrato che l'aggiunta di un non elettrolita esercita sulla velocità di una reazione un'influenza acceleratrice quando la sua costante dielettrica sia maggiore di quella del solvente in cui avviene la reazione; in caso contrario, l'influenza è o piccolissima o nulla. Gazz. chim., 42, I, 425.

(<sup>2</sup>) *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermodynamique*, tome second, pag. 69.

fortemente associati, nei quali sono presenti molecole semplici e molecole di varia complessità, tutte fra loro in equilibrio. Ora, siccome è da ritenere molto probabile, che al gioco immediato dell'equilibrio chimico, da noi considerato, partecipino esclusivamente le molecole semplici di ciascuna delle sostanze reagenti, così bisognerebbe anche ammettere che singole concentrazioni delle speci monomolecolari dell'acqua e dell'alcool si mantenessero tra loro costantemente proporzionali, attraverso a qualsiasi variazione di temperatura e di concentrazione delle sostanze costituenti il sistema. Su questo punto assai importante, ma oltremodo oscuro, del problema degli equilibri omogenei, stiamo eseguendo una ricerca, sulla quale speriamo poter riferire tra breve.

Data la natura essenzialmente dinamica dell'equilibrio chimico, dobbiamo ritenere che qualunque spostamento di esso, determinato dalla presenza di una sostanza estranea, sia la risultante di una azione esercitata in diversa misura sulla velocità delle due reazioni inverse che avvengono simultaneamente nel sistema e che caratterizzano quell'equilibrio. Nel caso nostro, se la molecola indissociata dell'acido minerale idrolizzante, o lo ione idrogenico che esso mette in libertà, avesse un'azione puramente catalitica, e se l'influenza che i sali neutri esercitano sulla velocità di reazione interessasse soltanto questa attività, allora catalizzatore e sali neutri non dovrebbero spostare in alcun modo l'equilibrio, e quindi dovrebbero far variare proporzionalmente la velocità delle due reazioni simultanee ed inverse di eterificazione e d'idrolisi che ad esso conducono.

Ma in realtà le cose non procedono in questo modo; ciò infatti ha dimostrato per il primo O. Knoblauch<sup>(1)</sup> e confermarono in questi ultimi tempi W. J. Jones<sup>(2)</sup>, F. P. Worley<sup>(3)</sup> ed altri. Allo scopo di meglio precisare l'oggetto della presente ricerca, diremo che abbiamo voluto studiare l'azione dei sali neutri sulla costante di equilibrio in rapporto con la concentrazione del catalizzatore, con la natura chimica dell'acido organico da eterificare, con quella dell'alcool eterificante, con la natura e la concentrazione dei sali neutri adoperati, e, finalmente, in funzione del rapporto molecolare tra le quantità di acqua e di alcool presenti nel sistema. Nelle diverse miscele che abbiamo impiegato, erano presenti, all'inizio di ciascuna esperienza, solo tre delle quattro sostanze partecipanti all'equilibrio; di esse due, erano date costantemente dall'acqua e dall'alcool, e la terza era, a seconda dei casi, l'etere salino ovvero l'acido libero corrispondente. Inoltre, in ciascuna miscela, si trovava sempre un acido minerale energico, il catalizzatore e,

<sup>(1)</sup> Ztschr. physik. Chemie, 22, 269 (1897).

<sup>(2)</sup> Journ. chem. Soc. London, 99, 1427 (1911); 105, 1542 (1914).

<sup>(3)</sup> Journ. chem. Soc. London, 99, 849 (1911); Proc. Royal Soc. London. 87, A, 604, dal Z, 1913-1-898.

quando ne era il caso, anche un sale neutro che aveva l'anione in comune con tale acido.

Nel processo da noi ora considerato



rappresentiamo rispettivamente con  $a, b, c, d$ , le concentrazioni iniziali espresse in mole delle quattro sostanze reagenti.; con  $k_1$  e  $k_2$  le costanti di eterificazione e d'idrolisi, e con  $K$  la costante dell'equilibrio: con  $x$  conveniamo di rappresentare le quantità di acido acetico e di alcool metilico scomparse dal sistema per effetto della reazione, e quindi anche quelle di acqua e di etere formatesi sino al momento della misura. Come ben sappiamo, raggiunto nel sistema lo stato di equilibrio, deve sussistere la seguente equazione:

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{(a-x)(b-x)}{(c+x)(d+x)}.$$

D'altro lato, quando la reazione sia ancora in atto, deve essere verificata la seguente equazione differenziale:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x)(d+x).$$

Però, nel nostro caso, dicemmo già che una delle quattro concentrazioni iniziali è stata fatta uguale a zero. Supponiamo che ciò si sia verificato per la concentrazione  $d$  dell'etere salino; allora, trasformando opportunamente l'equazione soprascritta, in modo da facilitarne la integrazione, avremo:

$$dt = \frac{dx}{x^2(k_1 - k_2) - x(ak_1 + bk_1 + ck_2) + abk_2},$$

da cui può ottenersi, ricordando che il rapporto tra  $k_1$  e  $k_2$  è uguale a  $K$ , quantò segue:

$$\begin{aligned} (k_1 - k_2) dt &= \frac{dx}{x^2 - x \frac{ak_1 + bk_1 + ck_2}{k_1 - k_2} + ab \frac{k_1}{k_1 - k_2}} = \\ &= \frac{dx}{x^2 - x \frac{a + b + cK}{1 - K} + \frac{ab}{1 - K}}. \end{aligned}$$

Per ragioni di semplicità facciamo ora

$$\alpha = \frac{a + b + cK}{1 - K} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{ab}{1 - K}.$$



Sostituendo queste lettere ai loro valori, nella precedente equazione, si ottiene:

$$(k_1 - k_2) dt = \frac{dx}{x^2 - \alpha x + \beta} = \frac{dx}{(x - \zeta)(x - \xi)} = \\ = \frac{1}{\zeta - \xi} \left( \frac{dx}{x - \zeta} + \frac{dx}{x - \xi} \right),$$

in cui  $\zeta$  e  $\xi$  sono le radici dell'equazione quadratica:  $x^2 - \alpha x + \beta = 0$ . Integriamo ora questa funzione e definiamo la costante d'integrazione facendo  $t = 0$ , nel qual caso deve anche essere  $x = 0$ ; in definitiva otterremo così l'equazione:

$$k_1 - k_2 = \frac{1}{(\zeta - \xi)t} \ln \frac{\xi(x - \zeta)}{\zeta(x - \xi)}$$

che, associata con l'altra  $K = \frac{k_2}{k_1}$ , ci permette di calcolare i singoli valori di  $k_1$  e  $k_2$ .

Le nostre determinazioni di equilibrio e, insieme, di velocità di reazione, vennero effettuate nelle ordinarie condizioni sperimentali, alla temperatura di  $25^\circ \pm 0,01^\circ$ , in bevute di vetro di Jena, munite del dispositivo Price, destinato a diminuire le inevitabili perdite per evaporazione dei più volatili componenti del sistema, e tenute immerse in un grande termostato ad acqua, della capacità di circa centocinquanta litri. Abbiamo preparato una serie di soluzioni acquose degli acidi organici da eterificare, di quelli minerali da usare come catalizzatori, dei sali neutri aventi con questi ultimi l'anione in comune; preparammo inoltre le soluzioni alcooliche (metiliche ed etiliche) degli eteri salini corrispondenti, e le miscele acquose alcooliche dei due alcoli adoperati (metilico ed etilico). Di ciascuna di queste soluzioni determinammo, col massimo rigore possibile, la concentrazione e la densità alla temperatura di  $15^\circ$ . Mescolando volumi convenienti, esattamente misurati alla medesima temperatura, di alcune di queste soluzioni, e portandole al segno in matracci graduati, abbiamo ottenuto i sistemi omogenei, a composizione perfettamente nota, che erano sede dei fenomeni da noi studiati; da queste miscele, poste in termostato nelle condizioni già accennate, abbiamo prelevato, di tempo in tempo, volumi noti, e in questi abbiamo determinato l'acidità complessiva, con una soluzione titolata di barite. In tutte queste misure abbiamo usato matracci tarati e burette controllate dall'Istituto imperiale di Berlino. Le pipette vennero costruite su nostro disegno: esse erano a doppia parete, come sono i vasi Dewar; i loro tubi di efflusso e di aspirazione, sui quali erano incisi i segni limiti per la capacità, erano capillari e muniti di rubinetti. Queste pipette vennero da noi

stessi tarate con acqua distillata a 25°. In tutte le esperienze descritte nelle sottostanti tabelle, abbiamo impiegato, come catalizzatore, l'acido cloridrico 0,20 normale.

TABELLA 1<sup>a</sup>.

In assenza di sali neutri.

Numero di mole contenute in 100 cm <sup>3</sup>		Tempo	X in cm <sup>3</sup>	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0329$	82'	55,70	0,0022
$b = 1,2620$	$b_1 = 1,1750$	207	44,40	0,0020
$c = 2,5260$	$c_1 = 2,6131$	300	38,90	0,0020
$d = 0$	$d_1 = 0,0871$	390	35,30	0,0020
		775	28,55	0,0019
$\zeta = 2,093$ ; $\xi = 0,0870$		valor medio <b>0,0020</b>		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,1700$		$k_1 = 0,00240$ ; $k_2 = 0,00041$		

Nella quarta colonna di questa tabella figurano i volumi di una soluzione di barite 0.2007 normale, necessari per neutralizzare 10 cm<sup>3</sup> della miscela. Con le lettere  $a, b, c, d$  abbiamo inteso rappresentare le quantità molari dell'acido  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , dell'alcool  $\text{CH}_3\text{OH}$ , dell'acqua e dell'etere salino, contenute inizialmente in cento cm<sup>3</sup> della miscela stessa: con le lettere  $a_1, b_1, c_1, d_1$ , le quantità delle medesime sostanze che si trovavano nello stesso volume, dopo che il sistema aveva raggiunto il proprio stato di equilibrio. Come si vede, mentre, secondo le classiche esperienze del Berthelot, la costante di equilibrio possiede per alcoli ed acidi diversi il valore 0,25, nel nostro caso, invece, forse per la presenza del così detto catalizzatore, essa è uguale 0,17.

TABELLA 2<sup>a</sup>.

Sale neutro: Li Cl 0,4315 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm <sup>3</sup>		Tempo	X in ccm <sup>3</sup>	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0319$	56'	58,70	0,0025
$b = 1,2550$	$b_1 = 1,1669$	199	43,30	0,0023
$c = 2,5100$	$c_1 = 2,5981$	289	37,45	0,0023
$d = 0$	$d_1 = 0,0881$	380	33,70	0,0023
		767	27,31	0,0023
$\zeta = 2,0390$ ; $\xi = 0,0877$		valor medio <b>0,0023</b>		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,1620$		$k_1 = 0,00274$ $k_2 = 0,00044$		

TABELLA 3<sup>a</sup>.

Sale neutro: Li Cl 0,863 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm <sup>3</sup>		Tempo	X in ccm <sup>3</sup>	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0315$	48'	59,66	0,0027
$b = 1,2470$	$b_1 = 1,1583$	178	42,60	0,0027
$c = 2,4940$	$c_1 = 2,5828$	269	36,40	0,0027
$d = 0$	$d_1 = 0,0885$	362	32,30	0,0027
		747	26,30	0,0028
$\zeta = 2,0113$ ; $\xi = 0,0885$		valor medio <b>0,0027</b>		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,1590$		$k_1 = 0,00321$ $k_2 = 0,00051$		

TABELLA 4<sup>a</sup>.

Sale neutro: Li Cl 1,295 norm.

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0291$	172'	40,71	0,0032
$b = 1,2346$	$b_1 = 1,1437$	259	34,60	0,0031
$c = 2,4707$	$c_1 = 2,5616$	352	30,64	0,0031
$d = 0$	$d_1 = 0,0909$	739	25,24	0,0030
		valor medio <b>0,0031</b>		
$\zeta = 1,9008$ ; $\xi = 0,0210$		$k_1 = 0,00362$ $k_2 = 0,00052$		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,1428$				

TABELLA 5<sup>a</sup>.

Sale neutro: Li Cl 2,000 norm.

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0270$	59'	53,50	0,0041
$b = 1,2175$	$b_1 = 1,1245$	129	41,82	0,0040
$c = 2,4355$	$c_1 = 2,4355$	220	33,53	0,0039
$d = 0$	$d_1 = 0,0930$	309	29,20	0,0039
		697	24,57	0,0038
$\zeta = 1,8046$ ; $\xi = 0,0930$		valor medio <b>0,0039</b>		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,1293$		$k_1 = 0,00448$ $k_2 = 0,00058$		

TABELLA 6<sup>a</sup>.

Sale neutro: Li Cl 2,589 norm.

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0251$	51'	54,70	0,0045
$b = 1,2039$	$b_1 = 1,1090$	121	40,30	0,0047
$c = 2,4095$	$c_1 = 2,5044$	213	31,44	0,0046
$d = 0$	$d_1 = 0,0949$	301	27,21	0,0046
		valor medio <b>0,0046</b>		
$\zeta = 1,7234$ ; $\xi = 0,0950$		$k_1 = 0,00521$ $k_2 = 0,00061$		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,1170$				

TABELLA 7<sup>a</sup>.

Sale neutro: Li Cl 3,020 norm.

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0237$	47'	52,72	0,0056
$b = 1,1904$	$b_1 = 1,0941$	120	28,50	0,0054
$c = 2,3831$	$c_1 = 2,4794$	201	29,74	0,0053
$d = 0$	$d_1 = 0,0963$	304	25,41	0,0051
		valor medio <b>0,0053</b>		
$\zeta = 1,6609$ ; $\xi = 0,0965$		$k_1 = 0,00594$ $k_2 = 0,00064$		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,1080$				

In tutte queste misure il rapporto molecolare tra le quantità iniziali di acqua e di alcool metilico era mantenuto rigorosamente costante ed uguale a due: ciò è stato fatto allo scopo di rendere più agevolmente paragonabili fra loro i risultati ottenuti impiegando diverse concentrazioni del sale neutro. È bensì vero che tale rapporto variava per effetto del procedere della reazione: ma, siccome l'acqua e l'alcool erano, nella nostra miscela, presenti in quantità assai superiori a quelle dell'acido acetico, così queste variazioni possono essere ritenute, con errore relativamente piccolo, irrilevanti per le conclusioni alle quali arriveremo.

I risultati da noi ottenuti dimostrano che la presenza del  $\text{LiCl}$ , anche in un solvente acquoso alcoolico, esercita un'azione acceleratrice tanto sulla velocità di eterificazione, quanto su quella d'idrolisi; però tale azione si esercita in misura diversa sulle due reazioni, poichè, mentre  $k_1$ , la costante della prima, in presenza di tre mole di  $\text{LiCl}$  per litro, cresce da 0,00240 a 0,00594;  $k_2$ , la costante della seconda, varia da 0,00041 a 0,00064; questo fatto corrisponde alla diminuzione della costante di equilibrio  $K$ , che, nelle stesse circostanze, discende da 0,170 a 0,108. Possiamo dunque concludere che la influenza, dal  $\text{LiCl}$  esercitata sul processo da noi considerato, non presenta la caratteristica fondamentale delle azioni catalitiche, ma che invece essa si determina come se il sale neutro sottraesse al giuoco immediato dell'equilibrio una parte dell'acqua presente nel sistema.

In una prossima Nota, per la quale abbiamo già raccolto il materiale sperimentale, esporremo i nuovi risultati ottenuti nella continuazione della presente ricerca.

Chimica fisica. — *Sugli equilibri dell'idrogenazione*. Nota di M. PADOA e di B. FORESTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.



Fisiologia vegetale. — *Influenza del fosforo e del magnesio sulla formazione della clorofilla* <sup>(1)</sup>. Nota della dottoressa EVA MAMELI, presentata dal Socio GIOVANNI BRIOSI.

Nelle sue importanti ricerche sulla composizione chimica della clorofilla, Willstätter <sup>(2)</sup> giunse alla conclusione che il pigmento verde delle piante, estratto, sia da foglie fresche, sia da foglie secche, non contiene fosforo, o ne contiene solo minime tracce dovute ad impurezze. Queste tracce, riscontrabili nella *clorofilla greggia* ottenuta col vecchio metodo di estrazione (Kraus e Sorby) generalmente adottato, non si riscontrano invece nella clorofilla purificata mediante il soluto colloidale acquoso (Willstätter). Naturalmente, l'autore non esclude che qualche pianta contenga una sostanza verde fosforata, nè che possa formarsi un prodotto di addizione della clorofilla con composti fosforati; certo è che, secondo i risultati delle sue vaste ed accurate ricerche, sono da confutarsi tanto l'ipotesi della natura lecitinica della clorofilla, sostenuta da Hoppe-Seyler <sup>(3)</sup>, quanto la tesi sostenuta da Stoklasa <sup>(4)</sup>, che cioè non sian possibili senza fosforo la produzione di clorofilla e la formazione di cloroplasti.

Nonostante che Stoklasa abbia ripetutamente confermato le sue ricerche <sup>(5)</sup>, la teoria lecitinica della clorofilla è oggidi fortemente scossa, ed autori quali Marschlewski <sup>(6)</sup>, Tswett <sup>(7)</sup>, Czapek <sup>(8)</sup> l'hanno già definitivamente abbandonata. L'interessante rivista critica pubblicata recentemente da quest'ultimo

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto botanico della R. Università di Pavia, aprile 1915.

(2) Willstätter R. u. W. Mieg, *Ueber eine Methode der Trennung und Bestimmung von Chlorophyllderivaten* (Ann. d. Chemie, 350, 1), 1906.

(3) Hoppe-Seyler, *Ueber das Chlorophyll* (Ber. d. deut. Chem. Ges. 12, 1555), 1879; *Ueber das Chlorophyll der Pflanzen* (Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, 399, an. 1879; 4, 1193, an. 1880; 5, 75, an. 1881).

(4) Stoklasa J. (Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien., 104, 1895); (Ber. d. deut. Chem. Ges. 29, 2761, an. 1896); (Bull. Soc. chim. 17, 520, 1897); (Ann. agron. 23, 79, an. 1897). Ved. anche Griffon: Rev. gén. d. bot. 14, 141, an. 1902.

(5) Stoklasa J., Brdlik V. u. Just J., *Ist der Phosphor an dem Aufbau des Chlorophylls beteiligt?* (Ber. d. bot. Gesellsch. XXXI a) 1908. — Stoklasa, *Beiträge zur Kenntniss der physiologischen Funktion des Kalis im Pflanzenorganismus* (Zeitschr. f. landw. Versuchswesen, XI, 52), 1908. — Stoklasa, Brdlik u. Ernest, *Zur Frage des Phosphorgehaltes des Chlorophylls* (Ber. d. bot. Ges. XXVII), 1909.

(6) Marschlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe I*. (Biochem. Zeitschr. 10, 131), 1908.

(7) Tswett M., *Ist der Phosphor an dem Aufbau der Chlorophylline beteiligt?* (Ber. d. bot. Ges. XXVI a, 214) 1907.

(8) Czapek L., *Neuere Literatur über das Chlorophyll* (Zeitschr. f. Bot. III, 43), 1911.

sulle moderne ricerche riguardanti la clorofilla, mi esime dal riportare per esteso i dati sperimentali controversi e i particolari sull'importante dibattito.

Mi soffermerò invece a considerare un altro ordine di ricerche riguardanti i rapporti tra fosforo e clorofilla, e cioè quelle che direttamente o indirettamente portarono un contributo alla questione se la nutrizione fosfatica abbia o no un'influenza sulla formazione del pigmento verde.

Il Loew <sup>(1)</sup> constatò che, coltivando delle alghe in soluzioni nutritizie ricche in ferro, ma prive di fosforo, esse assumono una colorazione giallastra. Inoltre, filamenti di *Spirogyra majuscula*, coltivati in soluzione nutritizia contenente solo nitrato di calcio e solfato d'ammonio, divennero da gialli, di un verde intenso, per aggiunta di solfato di ferro e di fosfato bisodico, mentre per la sola aggiunta di solfato di ferro l'inverdimento non avveniva. L'autore conclude, da ciò, che per le alghe l'acido fosforico è necessario alla formazione della clorofilla.

Si noti, però, che le soluzioni nutritizie adoperate in queste esperienze (soluzioni ricche in ferro, o contenenti solo alcuni fra gli elementi necessari allo sviluppo delle alghe) non sono le più adatte per ottenere risultati sicuri e conclusivi sulla questione dell'influenza che un dato elemento esercita sulla vita delle piante.

Servettaz <sup>(2)</sup> coltivò recentemente l'*Hypnum purum* in soluzioni nutritizie sterili diverse. Egli non fa osservazione alcuna sul colore delle piantine nelle soluzioni esenti da fosforo, mentre osserva che, in capo a 15 giorni, tutti i protonemi in culture prive di magnesio avevano una tinta giallo-verdastra, poi morirono; quelli coltivati senza calcio diedero segni di sofferenza dopo un mese, e ingiallirono solo dopo 72 giorni.

Nessun altro lavoro venne pubblicato, almeno per quanto a me consta, nè sulle crittogame clorofilliane nè sulle fanerogame, sino a quello, recente, di Stoklasa, Sebor e Senft <sup>(3)</sup>, che merita una speciale attenzione.

Da culture di *Zea Mais* e di *Polygonum Fagopyrum* — a) in soluzione nutritizia completa; b) in soluzione priva di fosforo; c) in soluzione priva di magnesio — gli autori ottengono i seguenti risultati:

Senza magnesio, le piante di *Polygonum* vivono 70-80 giorni; senza fosforo, 40-50. Dopo 20-30 giorni, le piante in soluzione priva di magnesio erano ben sviluppate; le foglie avevano un bel color verde, e, al microscopio, il tessuto a palizzata era ricco di cloroplasti dal colore verde normale. In

<sup>(1)</sup> Loew O., *Ueber den Einfluss der Phosphorsäure auf die Chlorophyllbildung* (Bot. Centralbl. 48, 37) 1891.

<sup>(2)</sup> Servettaz C., *Recherches expérimentales sur le développement et la nutrition des mousses en milieux stérilisés* (Annales d. sciences nat. XVII, 111) 1913.

<sup>(3)</sup> Stoklasa, Sebor, e Senft, *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung des Chlorophylls* (Beitr. bot. Centralbl., XXX, 167) 1913.

assenza di fosforo, invece, lo sviluppo era più stentato. Le piante erano da principio verdi; ma, dopo 30 giorni, divennero bruno rossastre come se la clorofilla si scindesse per idrolisi, e morirono dopo 40-50 giorni di vegetazione. L'esame microscopico delle foglie, fatto quando esse erano ancora verdi, indicò che le cellule del palizzata erano molto povere di cloroplasti.

Le culture di *Zea Mais* durarono 125-128 giorni se in soluzione completa o in soluzione esente di magnesio; 40-65 giorni se in soluzione esente di fosforo. Nelle piante private del magnesio, il tessuto a palizzata (!) era sviluppato normalmente e ricco di granuli clorofilliani, normalmente verdi; in quelle private del fosforo, il tessuto a palizzata (!) conteneva solo pochi cloroplasti, e il verde delle foglie diventava presto bruno.

Gli autori concludono (pag. 231) che il fosforo fa parte della molecola della clorofilla, e che i cloroplasti non possono formarsi senza di esso.

I risultati suddetti sono, per ciò che riguarda le culture prive di magnesio, in così palese contraddizione con le osservazioni da me fatte e pubblicate sin dal 1911 <sup>(1)</sup> (ma non citate dai suddetti autori), che mi parve utile, anzichè limitarmi al pubblicare una Nota puramente critica, ripetere fedelmente le esperienze fatte dagli autori. Mi confermò in questo proposito la considerazione che ben diversa dalla soluzione nutritizia da me usata era quella adoperata dai tre autori su citati, e che qui riporto. Soluzione completa: nitrato di calcio gr. 1; cloruro potassico gr. 0,25; cloruro di sodio gr. 0,02; solfato di magnesio gr. 0,25; fosfato bipotassico gr. 0,50; fosfato di ferro gr. 0,1; silicato di calcio gr. 0,25.

Soluzione senza Mg: i sali precedenti, meno il solfato di magnesio, più solfato potassico gr. 0,25.

Soluzione senza P: come nella soluzione completa, meno i due sali di fosforo, più solfato di ferro gr. 0,01.

Per ragioni diverse, che esporrò in seguito, eseguii anche una seconda serie di culture con soluzioni nutritizie diverse da queste.

Il metodo seguito è lo stesso descritto a pagina 152 del mio precedente lavoro.

Riporto da prima i risultati ottenuti dalle culture fatte con le soluzioni di Stoklasa:

*Zea Mais*: a) in soluzione completa le piante crescono stentate e pallide; — b) in soluzione priva di magnesio le foglie appaiono leggermente venate di verde, o pallide, o perfettamente gialle, pur restando erette e rigide. Dopo un mese, ogni pianta ha 5-6 foglie, ed è alta 35-40 cm. Alcune foglie presentano grandi macchie antocianiche, e piccole zone antocianiche sono anche sul fusto. Dopo 50 giorni, 1-2 foglie basali sono inaridite; tutte le

<sup>(1)</sup> Mameli Eva, *Sulla influenza del magnesio sopra la formazione della clorofilla* (Atti della Soc. ital. per il progr. delle scienze, V, 93, an. 1911); e (Atti Ist. bot. di Pavia, XV, 251, an. 1912).

altre (5-8) sono pallidissime, largamente chiazzate di antocianina. L'osservazione microscopica, se non rivela la presenza di un tessuto a palizzata, scoperto dallo Stoklasa nelle foglie di *Zea Mais*, rivela nel mesofillo la presenza di cloroplasti, in grandissima maggioranza gialli; pochi eccettuati, di un verde pallido, sono situati in vicinanza della nervatura mediana. Il loro diametro è di  $\mu$  2,22-2,50; — c) in soluzione priva di fosforo, dopo 14 giorni il color verde delle foglie appare normale, ed è ben netta la differenza tra queste piante e quelle prive di magnesio, aventi foglie assai pallide. Dopo un mese, la colorazione è in alcune foglie stazionaria, in altre è diventata più intensa: lo sviluppo, il vigore, l'altezza non sono differenti da quelli delle piante prive di magnesio. Pochissima antocianina si osserva sulle foglie; abbondante è sui fusti. Dopo 50 giorni, le foglie più giovani sono ancora verdi: alcune, anzi, sono veramente colorate in verde-scuro; ma ogni pianta ha 4-5 foglie basali inaridite. Tuttavia le restanti non accennano a impallidire neppure dopo un altro mese di soggiorno nello stesso liquido; le piante, naturalmente, non crescono più. L'osservazione delle foglie al microscopio, fatta dopo 50 giorni dalla nascita delle piantine, rivela la presenza di cloroplasti normali per forma e per colore. Dopo un mese, si nota che alcuni di essi appaiono in via di disgregazione: fatto, questo, più che naturale, data l'importanza che ha il fosforo nella costituzione delle sostanze proteiche. I cloroplasti che appaiono interi misurano  $\mu$  4,44-6,6.

*Polygonum Fagopyrum*: a) in soluzione completa. In generale le piantine muoiono dopo pochi giorni; quelle che sopravvivono hanno foglie di un verde oscuro e uno sviluppo buono in confronto a quelle senza magnesio, ma non rigoglioso. Altezza 18 cm.; — b) in soluzione priva di magnesio. Dopo 20 giorni le piante hanno foglie o pallidissime o di un verde chiaro; sono alte 14-17 cm. ed hanno 3-5 foglie e numerosi bocciuoli florali. Dopo un mese l'intensità del colore non è affatto aumentata. L'esame delle foglie al microscopio rivela la presenza di cloroplasti pallidissimi, molti dei quali lenticolari o quasi filiformi, addossati alle pareti cellulari; — c) in soluzione priva di fosforo. Le nove piante che formano questa serie di culture, hanno tutte, dopo 20 giorni, 2-3 foglie di un bel verde scuro, e qualcuna ha fiori sbocciati. Lo sviluppo è più stentato in confronto di quelle senza magnesio, ma l'intensità del colore non accenna a diminuire neppure dopo un mese. L'esame delle foglie al microscopio rivela la presenza di cloroplasti normali per colore e per forma.

I risultati ottenuti, perfettamente opposti a quelli resi noti dallo Stoklasa, e confermant, per ciò che riguarda il magnesio, le mie esperienze precedenti, erano tuttavia poco soddisfacenti, dato lo scarso sviluppo che raggiungevano le piante nella soluzione nutritizia completa: fatto che, per la poca sicurezza degli elementi di controllo, toglieva efficacia alla dimostrazione.



Già un semplice esame dell'elenco dei componenti le soluzioni nutritive adoperate dallo Stoklasa e dai suoi collaboratori conduce alla considerazione che soluzioni siffatte non sono comparabili fra loro nè per la qualità nè per la quantità dei costituenti. La concentrazione delle due prime è infatti del 3,37 ‰; quella della terza, dell'1,78 ‰.

Inoltre, la presenza del fosfato bipotassico e del nitrato di calcio, contenuti nelle due prime soluzioni, provoca la precipitazione di un fosfato di calcio insolubile, che insieme col silicato di calcio, anch'esso quasi insolubile, rende assai inadatte queste soluzioni allo sviluppo delle piante. L'uso del fosfato bipotassico nelle soluzioni nutritive venne seguito anche da Crone <sup>(1)</sup>; ma Takeuchi <sup>(2)</sup> e Benecke <sup>(3)</sup> lo sconsigliano, perchè, nel caso da essi criticato, provocava la precipitazione di un fosfato di ferro insolubile. È sempre più opportuno, perciò, l'uso del fosfato monopotassico.

Le soluzioni nutritive adoperate dallo Stoklasa, e contenenti notevoli quantità di sali indisciolti, erano assai torbide, e nel fondo dei recipienti di cultura si aveva ben presto un accumulo di sali precipitati. Era necessario quindi fare un'altra serie di culture con soluzioni nutritive più adatte e comparabili fra loro per la qualità e la quantità dei sali in esse contenuti. Scelsi a questo scopo le soluzioni seguenti, due delle quali avevo già adoperate nel mio precedente lavoro:

*Soluzione completa:*  $\text{H}_2\text{O}$  gr. 1000;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  gr. 1;  $\text{KNO}_3$  gr. 0,25;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  gr. 0,25;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gr. 0,25;  $\text{MgSO}_4$  gr. 0,25;  $\text{FeSO}_4$  gr. 0,02.

*Soluzione esente da magnesio:* come la precedente, meno  $\text{MgSO}_4$ .

*Soluzione esente da fosforo:* come la soluzione completa, meno  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Queste soluzioni hanno, sopra quelle usate dallo Stoklasa, i seguenti vantaggi:

1°) quello di avere concentrazioni non eccessive e non troppo diverse da una soluzione all'altra (2,02 ‰ nella prima; 1,77 ‰ nelle altre due;

2°) quello di essere comparabili fra loro, poichè le soluzioni esenti da fosforo e da magnesio differiscono da quella completa solo per la mancanza di un sale. Ciò ho potuto ottenere mediante l'introduzione del solfato d'ammonio, che supplisce alla mancanza dello zolfo allorchè si esclude il solfato di magnesio, ed è un sale che contribuisce moltissimo allo svi-

<sup>(1)</sup> Crone G., *Ergebnisse von Untersuchungen über die Wirkung der Phosphorsäure auf die höhere Pflanze und eine neue Nährlösung*. Diss., Bonn 1904; Just., 33, 3 A, 11, an. 1905.

<sup>(2)</sup> Takeuchi T., *Können Phosphate Chlorose erzeugen?*, The bull. of Coll. agric. Tokyo, VII, 425, an. 1907.

<sup>(3)</sup> Benecke W., *Die von der Cronesche Nährsalzlösung*, Zeitschr. f. Bot., I, 235, an. 1909.

luppo degli organi verdi delle piante. Nè la soluzione di Knop, nè quella di Strasburger, presentano questo vantaggio;

3<sup>o</sup>) quello di non produrre precipitazioni di sali, la cui formazione è per vari aspetti dannosa alla vita delle piante coltivate in soluzioni nutritizie.

Con queste soluzioni ottenni:

1<sup>o</sup>) sviluppo vigoroso e colorazione verde intensa delle piante in soluzione completa;

2<sup>o</sup>) sviluppo discreto e foglie a colorazione pallida o quasi completamente eziolate nella soluzione priva di magnesio;

3<sup>o</sup>) sviluppo ridotto, e colorazione verde intensa delle piante nella soluzione priva di fosforo.

Anche questa serie di esperienze ha dato dunque risultati contrari a quelli esposti nel recente lavoro dello Stoklasa.

#### CONCLUSIONE.

Da culture di *Zea Mais* e di *Polygonum Fugopyrum* in soluzioni nutritizie prive di magnesio ottenni, come già in esperienze precedentemente pubblicate (<sup>1</sup>), piante completamente eziolate o appena debolmente verdi e contenenti cloroplasti anormali per forma e per colore.

Invece, da colture delle stesse specie in soluzioni nutritizie prive di fosforo ottenni piante con intensa colorazione verde e contenenti cloroplasti normali per colore e per forma.

Questi risultati, ripetutamente controllati, sono contrari a quelli recentemente ottenuti dallo Stoklasa, sostenitore della teoria lecitinica sulla costituzione della clorofilla, e concordano invece con i risultati analitici ottenuti da Willstätter e dai suoi collaboratori circa la presenza del magnesio e l'assenza del fosforo nella molecola della clorofilla.

(<sup>1</sup>) Mameli E. loc. cit.

**Biologia.** — *Una ipotesi biologica sulla deposizione dello zolfo durante l'epoca gessoso-solfifera.* Nota II di G. BARGAGLI PETRUCCI, presentata dal Corrisp. P. BACCARINI.

Per spiegare la struttura *soriata* del minerale solfifero, il Mottura è costretto a ricorrere alla ipotesi che il materiale solfureo subisse delle alternative regolari annuali; sia che esso fosse rappresentato da idrogeno solforato, sia che esso consistesse in solfuro di calcio. Queste oscillazioni annuali sarebbero state in rapporto, secondo l'A., con i diversi periodi, piovosi od asciutti, dell'annata; ed a conforto di questa supposizione egli cita il caso delle *maccalube*, che appunto vanno soggette ad oscillazioni nel corso dell'anno. Tale supposizione non sarebbe in contrasto con la ipotesi biologica perchè è naturale che, se mancasse per un certo tempo al lavoro microbico il materiale primo solfureo (che però non è necessario alla vita dei microorganismi), il processo di deposizione dello zolfo subirebbe una sosta; pronto a riprendere il suo andamento normale appena le condizioni ritornassero favorevoli.

Dubito però assai che tali periodi di ricchezza e di scarsità del materiale solfureo avrebbero potuto essere così fortemente diversi fra loro e così nettamente distinti da far succedere, a straterelli ricchissimi in zolfo, altri straterelli che non ne contengono affatto, o ne contengono tracce insignificanti. Piuttosto è da pensare se nella successione delle stagioni, non si sia verificato il caso che durante periodi invernali l'attività dei microorganismi non abbia dovuto essere sospesa. In questo caso l'idrogeno solforato — non più ossidato, come prima, dai microorganismi — si sarebbe disperso nell'atmosfera, mentre al fondo delle acque si sarebbe depositato il solo calcare.

Il Mottura pensa che nella struttura *soriata* si possa leggere il numero di anni che il deposito ha impiegato a formarsi: « La struttura venosa », egli dice, « si osserva meglio nello stesso giacimento della solfara (di Sommatino) che costituisce la solfara di Riesi. In ogni caso, tuttavia, la media dello spessore complessivo degli straterelli componenti un periodo non supera i 7 millimetri. Tenendo calcolo di questo fatto, si può arguire che la durata del tempo impiegato nella formazione di questa miniera non fu minore di 4000 anni. Alcune solfare si sarebbero formate in un tempo molto minore, cioè da 500 a 1000 anni.

« Se ora si osserva che in alcune località i depositi di zolfo cominciano a formarsi allorchè in altre località i depositi erano già da lungo tempo cessati, si può arguire che la durata dell'epoca solfifera, propria-

« mente detta, nell'ipotesi ora espressa, non è probabilmente inferiore ai « 10.000 anni ».

Nella ipotesi biologica questo rilievo sul significato delle piccole stratificazioni non cambia sostanzialmente di valore: solo, invece di vedere, in esse, dei periodi alternanti di piogge e di siccità, o di maggiore o minore abbondanza di materiale sulfureo, si dovrebbero vedere le alternative di attività e di riposo della vita vegetativa microbica, e si conterebbero gli anni in questi depositi non altrimenti che nelle sezioni dei tronchi di alberi annosi.

Il che viene poi ad essere, praticamente, lo stesso.

Ma vi sono solfare nelle quali queste stratificazioni mancano, o sono poco marcate. Ciò potrebbe essere avvenuto in quei luoghi nei quali la temperatura delle acque si manteneva presso a poco costante, mantenendo così ininterrotta la vita microbica durante tutto l'anno.

Vi sono luoghi nei quali lo zolfo ha aspetto pulverulento, amorfo, e questo aspetto concorda assai bene con il modo di deposizione che supponiamo, giacchè l'azione di microorganismi, agenti nella massa acquosa, avrebbe determinato una continua formazione di minutissime particelle di zolfo. In altri luoghi invece lo zolfo non è così uniformemente distribuito ed invece è sparso in masse, spesso cristalline, in mezzo al calcare che serve da matrice. Questo modo di presentarsi corrisponderebbe piuttosto all'azione di germi filamentososi della famiglia delle *Beggiatoacee*, che si raggruppano o si intrecciano in ammassi più o meno importanti, e che lasciano poi lo zolfo in uno stato fisico favorevole alla sua cristallizzazione.

Vi è poi una varietà della struttura soriata, nella quale, fra lo straterello di zolfo e quello sovrastante calcareo, si osserva un piccolo spazio vuoto, guarnito, in alto, di cristalli di calcite con le punte rivolte in basso, e in basso, di cristalli di zolfo rivolti verso l'alto. L'assetto ed il consolidamento del deposito di zolfo ha determinato la formazione dello spazio vuoto, dove per azioni secondarie, del tutto inorganiche, la calcite e lo zolfo hanno potuto cristallizzare.

I così detti *partimenti*, che dividono in alte zone il deposito di zolfo, sono costituiti da marne o gessi, generalmente bituminosi, in strati di non grande spessore. Si può pensare che questi strati corrispondano a periodi di anni nei quali il processo biologico fu sospeso, ed il materiale inorganico fu abbandonato alle pure forze fisiche e chimiche; ma la causa di tali sospensioni rimarrebbe in ogni modo un poco oscura, benchè si possano fare ipotesi anche a questo proposito. Le condizioni dell'ambiente, del materiale portato dalle acque, la temperatura, l'accumulo dei prodotti stessi della vita microbica, ecc. ecc., potrebbero avere determinato questi periodi di assenza di attività vitale, durante i quali i residui della vita si andavano accumulando al fondo insieme con le sostanze inorganiche, fino a che la vita dei microorganismi non divenne nuovamente possibile.





Data la presenza costante di un banco di tripoli al disotto degli strati soliferi, resta ancora da domandarsi: queste due formazioni rappresentano soltanto due successivi stadii biologici che si sono succeduti per le mutate condizioni di vita e per la comparsa di nuovi esseri che si sono sostituiti agli antichi, oppure fra le due formazioni può essere esistito un legame anche più stretto, nel senso che le vegetazioni più antiche, ed i loro resti, possono essere stati la causa determinante dei fenomeni biologici successivi?

Parlando dell'origine della lagonite <sup>(1)</sup>, e delle terre gialle e bolari <sup>(2)</sup>, ho esposto l'opinione, basata sui fatti osservati, che un substrato algoso sia favorevolissimo allo sviluppo, almeno iniziale, di batteriacee del tipo del *Bacillus ferrigenus*, ed ho fatto osservare come anche nella regione boracifera toscana si trovi quasi sempre un substrato di alghe sotto le incrostazioni di ferro che per lo più sono dovute alla azione di microorganismi ferrigeni. In quella regione, anche le incrostazioni di zolfo sono spesso accompagnate di un substrato algoso: e non è quindi inverosimile che le alghe siano appunto il luogo favorevole, almeno al primo inizio della attività batterica. Ciò che si osserva nella regione boracifera per i piccoli depositi attuali, sarebbe avvenuto nelle cave di terre gialle dell'Aniata e nelle cave di zolfo dell'epoca solifera.

Del resto, nella regione boracifera, spessissimo, sotto bianche incrostazioni calcaree, miste ad acido borico, si incontra un rigoglioso sviluppo di alghe verdi. Ma su questo punto sono ancora insufficienti i dati che ho potuto raccogliere.

Dunque la vegetazione di diatomee che ha dato origine al tripoli sarebbe stato il substrato adatto allo sviluppo dei microorganismi ossidanti: quali siano i rapporti fra le due vegetazioni microscopiche, è argomento ancora da studiare e che meriterebbe di esserlo. Per ora possiamo ritenere, in via generale, che la vegetazione algosa fornisca a quella batterica sostanze utili al suo sviluppo sia col suo metabolismo in vita, sia con la sua decomposizione dopo la morte.

In alcuni luoghi della formazione solifera accade, benchè rarissimamente, di riscontrare l'assenza del banco di tripoli, che talvolta è rappresentato da calcare siliceo, altre volte non è rappresentato affatto. Così secondo il Mottura, nella *solfara Trabonella*, all'est di Caltanissetta, si osserva che al disotto dello zolfo non si incontra che calcare siliceo e gessi, mentre manca il vero tripoli: e lo stesso fatto si riscontra anche al monte S. Cataldo,

<sup>(1)</sup> *L'origine biologica della lagonite*, loc. cit.

<sup>(2)</sup> *Sull'origine biologica della terra di Siena*, loc. cit.

dove il tripoli esiste soltanto mescolato al calcare. In questi casi probabilmente i resti delle diatomee non hanno formato un deposito di pura silice, ma hanno lasciato i loro resti mescolati al calcare che si andava depositando. E del resto non le sole diatomee possono fornire ai batterii un substrato favorevole, ma anche altre alghe verdi non silicee, come è dimostrato da quanto avviene attualmente a Larderello.

Lo zolfo che si è depositato nei casi ora citati non forma dunque una eccezione alla regola.

Se si esamina la sezione, tracciata dallo stesso Mottura, del monte Sabbuccino, attraverso la solfara Giordano all'Inccio ed il monte Fico d'India sino al monte Fagaria, si osserva che, mentre alla solfara Giordano esiste un forte banco di tripoli sovrapposto alle marne e sottostante al minerale di zolfo, verso il monte Fagaria invece alle stesse marne succede un calcare privo di zolfo, e mancano ugualmente il tripoli e lo zolfo. Probabilmente, in quel punto non si riscontravano le condizioni necessarie allo sviluppo degli esseri microscopici, e manca affatto il prodotto del loro lavoro. Queste due formazioni appaiono sempre più legate fra loro da strettissimi rapporti che molto probabilmente sono di natura biologica.

Della origine dell'idrogeno solforato, che a questi fenomeni avrebbe fornito il materiale, non è mia intenzione di parlare. Che esso provenisse da emanazioni di natura vulcanica, o da riduzione di gessi o da altre cause ancora, non cambia valore alla ipotesi emessa, e non intendo affrontare anche questo problema: solo osservo che non è da escludere che quelle non piccole quantità di sostanze organiche, che dovevano essere contenute nei grandi banchi di tripoli, possano essere state sottoposte ad un processo di fermentazione, probabilmente anaerobia; uno dei prodotti della quale avrebbe potuto essere l'idrogeno solforato, che più in alto sarebbe stato sottoposto ad un nuovo processo biologico, per opera dei microorganismi ossidanti.

Così anche in questo senso la vegetazione di diatomee avrebbe potuto contribuire alla formazione dei depositi di zolfo.

\* \* \*

Uno sguardo alla carta geologica, annessa alla « Descrizione geologica della Sicilia » di L. Baldacci, è molto istruttiva, perchè da essa si rileva facilmente quale è la posizione delle varie solfate più importanti, di fronte ai diversi terreni geologici che costituiscono l'isola.

I depositi di zolfo sono generalmente presso ai confini fra i terreni miocenici e quelli pliocenici.

Quelli che si trovano nella zona di Caltanissetta, quelli di Riesi, Caltagirone, Aidone, Valguarnera ecc., circondano come una corona la zona pliocenica verso il centro della quale si trova Piazza Armerina. Anche le solfate di Calascibetta, Castrogiovanni, Girgenti, Cattolica ecc., che non fanno

parte di questa corona, si trovavano tutte sui confini di altre aree di terreno pliocenico.

Soltanto alcune solfare sembrano fare eccezione a questa regola. Quella di Lercara Friddi si trova sul confine tra la formazione miocenica e quella eocenica. Ciò può derivare da erosioni avvenute su vasta scala che abbiano asportato in gran parte il terreno pliocenico, come sembra ritenere il Baldacci; ma potrebbe anche derivare da una maggiore antichità del deposito solifero. Tale possibilità è ammessa dallo stesso autore per un altro deposito, quello di Gibellina, nel quale si osservano le seguenti varianti nella disposizione degli strati:

« Lo strato solifero, che è a ganga calcarea, riposa su un banco di « veri tripoli, con scaglie di pesci, libellule, ecc.; questo strato, avvicinandosi alla superficie, cambia natura, e passa a tufo nero con banchi arenosi. Al disopra dello strato vi è una serie di banchi di argille bituminose, analoghe a quelle ora descritte, con straterelli venosi, e su questi riposa un potente strato di tripoli in perfetta concordanza con lo strato solifero: la serie si termina in alto coi calcari silicei e coi trubi che formano la cima del monte del Sonno. Dall'accurato esame di questo giacimento risulta che si deve rigettare qualunque ipotesi di una faglia che abbia riportato in alto i tripoli; questi sono indubbiamente superiori allo strato solifero, e identici a quelli che ne formano il letto. Questo strato appartiene, a mio credere, ad un'epoca anteriore a quella solifera, e forse è sarmatiano come i tripoli a cui è associato. Già vedemmo, più sopra, che nei tripoli della galleria della Sinatra si trovano lenti di calcare solifero intercalato; analoghi fatti si osservano a Contaceto presso Serradifalco e a Montedoro, e del resto *non vi è nessuna difficoltà a credere che le manifestazioni endogene, che dettero origine alla formazione di zolfo, possano in circostanze speciali essere avvenute prima dell'epoca solifera propriamente detta* ».

Del resto in alcuni luoghi è stata osservata una vera alternanza fra strati di tripoli e strati soliferi.

Mettendo tali osservazioni in rapporto con la teoria biologica della formazione dello zolfo, si potrebbe pensare che quei depositi più antichi siano stati i luoghi nei quali per la prima volta si sono manifestati i complessi fenomeni biologici di ossidazione dell'idrogeno solforato e di deposizione dello zolfo in presenza di microorganismi; siano stati cioè, per così dire, i centri di infezione dai quali gli opportuni germi sarebbero poi passati negli altri bacini, lacustri o lagunari, fino ad invadere una gran parte della Sicilia. Nè vi è nulla in contrario a ritenere che in uno stesso bacino si siano alternate più volte le condizioni necessarie per lo sviluppo dei due tipi di vegetazione, quella a diatomee e quella batterica, producendo negli strati una alternativa dei prodotti delle due diverse vegetazioni.

In Toscana, nella provincia di Siena, presso Lornano, esistono cave di zolfo, da non molto tempo sfruttate industrialmente e non ancora studiate in modo esauriente nella loro paleontologia <sup>(1)</sup>. L'escavazione del materiale, relativamente superficiale, non ha ancora condotto al ritrovamento dei tripoli che quasi certamente esistono; lo zolfo si trova talvolta cristallizzato, più spesso in stato amorfo sotto forma di ammassi o di incrostazioni imprigionate nella ganga; abbondano residui vegetali lignificati.

Si ha l'impressione che questo deposito abbia avuto origine in ambiente paludoso fangoso che rammenterebbe le incrostazioni sulfuree dei fanghi della regione boracifera. La materia organica sarebbe stata fornita dai detriti di vegetali superiori abbondantissimi, anche se mancasse, cosa che non credo il sottostante tripoli, al quale penso si debba attribuire in generale una grande parte del fenomeno.

Il deposito solfifero di Poggio Orlando (Lornano) è di origine lacustre, al contrario della massima parte dei depositi di zolfo che hanno origine salmastra, e si trova in terreno miocenico <sup>(2)</sup>.

Quanto ai depositi solfiferi della Romagna, essi si trovano in posizione geologica analoga a quelli della Sicilia, e ad essi si possono applicare, senza eccezione, le considerazioni fatte per questi ultimi.

\* \* \*

Ho più volte detto che durante il periodo di deposizione dello zolfo la vita algosa (specialmente a diatomee) si rallentò e si spense, ma forse non giunse mai nella maggior parte dei casi ad estinguersi del tutto: e infatti lo Spezia <sup>(3)</sup> e principalmente lo Stella <sup>(4)</sup> trovarono tracce di diatomee in molti calcari solfiferi della Sicilia e della Romagna, mentre il Manasse non ne trovò nei campioni del Senese da lui esaminati, senza però potere escludere che se ne possano trovare ad un esame più esteso ed accurato <sup>(5)</sup>.

L'importanza di questo fatto è dallo Stella rilevata con le seguenti parole: « Rispetto alla genesi dei giacimenti di zolfo possiamo già affermare « che si debba aggiungere un concetto nuovo, giacchè nelle *rocce a zolfo* « noi non abbiamo soltanto elementi di origine meccanica e altri di deposito chimico, ma anche una porzione di origine organica. Ora, se si pon

<sup>(1)</sup> Manasse E., *I minerali della cava di zolfo di Poggio Orlando presso Lornano in provincia di Siena*. Atti della Soc. tosc. di sc. nat., vol. XXIII, Pisa 1907. — Pantanelli, *Di alcuni giacimenti solfiferi della provincia di Siena*. Boll. d. Soc. geol. ital. vol. XXII, Roma 1903.

<sup>(2)</sup> Manasse, loc. cit.

<sup>(3)</sup> Spezia, *Sull'origine dello zolfo nei giacimenti solfiferi della Sicilia*, Torino 1892.

<sup>(4)</sup> Stella A., *Sulla presenza di fossili microscopici nelle rocce a zolfo della formazione gessoso-solfifera*. Boll. d. Soc. geol. ital., vol. XIX, Roma 1900.

<sup>(5)</sup> Manasse, loc. cit.



« mente all'insieme dei fossili macroscopici e microscopici della formazione solifera produttiva siciliana, e se si confrontano da un lato col complesso dei fossili del sottostante tripoli e dei sovrastanti trubi, dall'altro coi fossili delle restanti formazioni gessoso-solfifere in generale, non si può far a meno di riflettere che dessa formazione solifera produttiva, nonostante le differenze importanti rispetto alle formazioni che la comprendono, mostra una continuità di ambiente ben maggiore di quanto non si sospettasse; e rispetto alle formazioni collaterali equivalenti, è lungi dal presentare quella pronunciata anormalità che si suole generalmente supporre ».

La differenza fondamentale fra la genesi degli strati soliferi e quella degli strati equivalenti non soliferi consisterebbe principalmente in questo: che la deposizione dei primi sarebbe avvenuta sotto l'azione di una speciale Flora microscopica, prevalentemente costituita da batteriacee ossidanti, mentre quella dei secondi si sarebbe verificata per opera di sole forze fisico-chimiche, o in presenza di una Flora microbica diversa, non dotata delle stesse proprietà biochimiche.

\* \* \*

Al disopra del minerale di zolfo sta la formazione dei gessi che ricoprono non solo questi depositi, ma anche altri terreni. In questi strati più non si incontrano quelle sostanze che danno un caratteristico aspetto bituminoso ai gessi che qua e là sono compresi nella formazione solifera: essi sembrano liberi di sostanza organica (Mottura).

La loro estensione, maggiore di quella dei sedimenti soliferi, mostra che i gessi costituiscono una formazione indipendente da questi. Non si trova dunque in essi, almeno finora, alcun indizio che possa far pensare ad una azione biologica qualunque.

Il processo biologico deve essersi spento in coincidenza col cominciare della deposizione di questo composto; e qui non è dunque niente altro da notare se non il fatto che nelle soluzioni di solfuro sodico che venivano mantenute, sterili, in condizioni identiche a quelle delle culture di *B. ferri-genus* e che a tali culture servivano di controllo, la trasformazione del solfuro seguì la via normale di ossidazione passando successivamente a solfito e solfato. Siamo dunque, per quanto riguarda la formazione di depositi di solfato di calcio, nel puro campo dei fenomeni chimici e fisici; e nulla ci autorizza ad invocare un intervento biologico.

Zoologia. — *Alcune osservazioni morfologiche e biologiche sull'Aclerda Berlesei* Buffa. Nota di LIDIA LA FACE, presentata dal Socio B. GRASSI.

Riprendendo in esame, per consiglio del prof. Grassi, l'*Aclerda Berlesei* Buffa, cocciniglia vivente sull'*Arundo donax* <sup>(1)</sup>, ho cercato specialmente di chiarire meglio lo sviluppo postembrionale di quest'insetto e la sua biologia ancora poco conosciuta <sup>(2)</sup>.

I. *Osservazioni sullo sviluppo postembrionale.* — Confermo le osservazioni del Buffa rispetto allo sviluppo postembrionale del maschio di questa specie. Esso attraversa quattro stadi, due larvali e due ninfali; dopo una quarta muta, si ha l'immagine.

Nella Memoria in esteso descriverò minutamente i suddetti stadi, dei quali alcuni sono stati appena accennati dal Buffa.

Per la femmina io ho potuto distinguere tre esuvamenti, e quindi essa attraversa tre stadi di sviluppo prima di arrivare alla forma adulta.

Riassumerò brevemente i principali caratteri degli stadi femminili.

1° stadio ♀. — Nel primo stadio i caratteri della larva femminile corrispondono a quelli del primo stadio maschile, e tralascio perciò di farne qui la descrizione. Essa è dapprima mobile, ma, avvicinandosi alla prima muta, entra in un periodo d'immobilità che per la femmina di questa specie dura tutta la vita.

2° stadio ♀. — Compiuta la prima muta, la larva femminile assume dei caratteri che l'avvicinano moltissimo al secondo stadio maschile. Come in quest'ultimo, non sono evidenti i segmenti del corpo. Gli occhi sono atrofici; delle antenne sono visibili, dal lato ventrale, i rudimenti in forma di tubercoli appiattiti, forniti di brevi peli. Le zampe mancano completamente.

L'estremo posteriore del corpo, come nel secondo stadio maschile, è distinto in una porzione mediana liscia e in due porzioni laterali a margini induriti e striati per la presenza di numerose pieghe chitinee dirette dall'orlo del corpo verso la parte mediana di esso, tanto dal lato dorsale quanto dal ventrale. Si può distinguere questo stadio da quello maschile corrispondente, oltre che per altre minute particolarità, anche per il numero e la diversa disposizione delle spine e dei tubercoli ciripari. Queste appendici, mentre

(1) P. Buffa, *Sopra una cocciniglia nuova (Acl. Berlesei)*. Riv. di pat. veg., vol. VI, 1898, fasc. I.

(2) Ringrazio la signorina dott. Anna Foà che mi ha indirizzato nelle mie ricerche.

nel secondo stadio maschile si limitano all'orlo del corpo e solo al lato ventrale. nel secondo stadio femminile si trovano tanto nel lato ventrale, dove sono più numerose e formano una zona marginale continua, quanto nel lato dorsale dove sono più rare. All'estremo anteriore del corpo, nel lato dorsale, mancano quei tubuli ghiandolari che si osservano nel secondo stadio maschile. Un altro carattere che fa distinguere, ad un primo esame, questa forma dal secondo stadio maschile, è che attorno ad essa non si ha quel particolare follicolo di materia cerosa, consistente, nel quale il maschio di questa specie compie il suo sviluppo. Anche il colore del corpo, rosso più o meno vivo, differisce da quello del secondo stadio maschile, che è giallo ocraceo.

3° stadio ♀. — Mentre nel maschio il terzo stadio presenta una grande modificazione nei caratteri, cominciando un periodo di ninfa, nella femmina invece non si hanno notevoli differenze rispetto al secondo stadio. La forma generale del corpo è ovale, alquanto convessa dorsalmente, appiattita ventralmente. In corrispondenza all'orlo del corpo la chitina è più indurita; e così pure all'estremo posteriore, che, tranne alcune particolarità, non è conformato in modo assai diverso dallo stadio precedente. Mancano le zampe, gli occhi, e si hanno rudimenti di antenne simili a quelli del secondo stadio. L'apparato boccale invece continua ad essere bene sviluppato e l'insetto, a differenza del maschio, seguita a nutrirsi. Gli organi ciripari non subiscono modificazioni nella forma e nella disposizione, ma aumentano considerevolmente di numero.

Femmina adulta. — Dopo la terza muta, le dimensioni della femmina aumentano considerevolmente, raggiungendosi una lunghezza massima di circa 1 cm. ed una larghezza di 3-5 mm. La chitina del dorso diventa ancora più spessa e indurita, mentre al ventre si mantiene più sottile. Persiste la mancanza degli occhi e delle zampe: sono sempre visibili, dal lato ventrale, le tracce delle antenne, e l'apparato boccale non subisce modificazioni. L'estremo posteriore del corpo nella femmina adulta è alquanto modificato ed appare distinto in una piastra mediana, di forma ovale arrotondata, e in due lobi che si prolungano all'indietro di essa. Si conservano gli organi ciripari che si osservano negli stadi precedenti ed appaiono numerosi e corti tubuli ghiandolari, diffusi tanto nella regione dorsale dell'insetto quanto nella ventrale.

Paragonando in questa specie — dal Buffa considerata come un Lecanide, ma la cui posizione sistematica dovrà essere meglio definita — gli stadi di sviluppo del maschio con quelli della femmina, non si può giungere alla stessa conclusione a cui viene Börner per i Diaspini, a proposito dell'*Aulacaspis rosae* <sup>(1)</sup>, che cioè lo sviluppo postembrionale della femmina sia in-

<sup>(1)</sup> Börner, *Parametabolie und Neotenie bei Cocciden* (Sonderabdruck aus dem „Zoologischen Anzeiger“, Bd. XXXV, n. 18 vom 29 März, 1910).

completo, abbreviato, ma corrispondente a quello del maschio. Secondo il Börner, nell'*Aulacaspis rosae* il maschio attraversa tre stadi larvali, e così pure la femmina; ma, mentre il primo passa in seguito per due stadi di ninfa, prima di arrivare all'immagine, la seconda diventa sessualmente matura al terzo stadio larvale: perciò lo sviluppo della femmina è incompleto, abbreviato per la maturazione precoce degli organi sessuali, ma si svolge, per il periodo larvale, in modo simile a quello del maschio. Nell'*Aclerda Berlesei* si può stabilire una corrispondenza tra lo sviluppo postembrionale dei due sessi solo per i due primi stadi, poichè dopo la seconda muta, mentre il maschio passa per due stadi ninfali, la femmina invece attraversa ancora uno stadio larvale e poi arriva alla forma adulta senza che i caratteri larvali subiscano profonde modificazioni e cambi il modo di vita. Quindi lo sviluppo della femmina si svolge in modo differente da quello del maschio: è più breve, compendosi in tre stadi invece che in quattro, ed è evidentemente *emimetabolo*, mentre a quello del maschio si può applicare il termine di *parametabolia*, stabilito dal Börner per la metamorfosi dei maschi di alcuni Coccidi<sup>(1)</sup>, avvicinandosi essa a quella degli insetti ometaboli.

\* \* \*

II. *Dimorfismo del maschio*. — Rispetto al maschio della *Aclerda Berlesei*, devo aggiungere che oltre ai maschi forniti di ali allo stadio adulto, già noti, vi è una altra sorta di maschi con ali atrofiche, i quali si possono considerare come individui giunti allo stadio d'insetto perfetto. Infatti, come i maschi alati, essi percorrono, dopo i due stadi larvali, due stadi di ninfa che non differiscono in nulla dalle ninfe dei primi tranne che per la mancanza degli abbozzi delle ali: solo nello stadio d'immagine essi presentano dei rudimenti di ali, visibili all'esame microscopico. Questi maschi con ali atrofiche fecondano essi pure. Probabilmente vi saranno diverse condizioni che determinano l'apparire dell'una o dell'altra forma di maschi: io ho potuto solamente osservare che nei mesi estivi gli individui con ali atrofiche sono alquanto rari, mentre si rinvencono numerosi nei mesi invernali. È da notare inoltre che i maschi con ali sviluppate non volano: in numerose osservazioni fatte in proposito, non ho mai visto che essi si servano delle ali.

\* \* \*

III. *Osservazioni biologiche*. — Quanto all'*habitat* dell'*Aclerda Berlesei*, è da notare che essa non è solamente epigea, come già è stato affermato, ma vive anche sulla parte ipogea della pianta, cioè sul rizoma: sulle radici non si trovano mai individui di questa specie, e nemmeno sulle

(<sup>1</sup>) Börner, *Die Verwandlungen der Insekten* (vorl. Mitteilung), Sitzber. nat. Freunde. Berlin, 1909, S. 290-311.



foglie. Sulla porzione superiore del culmo si sviluppano a preferenza i maschi, mentre le femmine sono più numerose sulle porzioni media ed inferiore di esso. Sul rizoma non ho rinvenuto che femmine.

Questa specie presenta una sola generazione all'anno. L'accoppiamento può avvenire tanto nei mesi estivi quanto nell'autunno e nell'inverno, per tutto il periodo cioè in cui si ha lo sviluppo dei maschi, che, a Roma, va dall'agosto a tutto febbraio. Anche le femmine sotterranee vengono fecondate: ho infatti notato in esse, in epoche diverse, la spermatoteca piena di spermatozoi.

Perciò i maschi, quantunque si sviluppino e vivano esclusivamente sul culmo, debbono dirigersi sul rizoma per fecondare le suddette femmine, ma io non ho potuto ancora riscontrarli su di esso. È frequente in questa specie un accoppiamento precoce: le femmine, cioè, possono essere fecondate parecchio tempo prima di raggiungere la maturità sessuale.

La femmina, come già è noto, è vivipara: ho potuto osservare che la larva, appena partorita, è racchiusa in un involucro bianco, trasparente, dal quale si libera dopo una mezz'ora o poco più, dalla nascita, rompendolo anteriormente. Essa rimane sotto il corpo della madre per qualche tempo, dopo il quale comincia ad aggirarsi sulla pianta cercando il posto più adatto per fissarsi.

La deposizione delle larve avviene in due epoche successive per le femmine epigee e quelle ipogee.

Dalla fine di aprile sino a tutto il mese di giugno generano le femmine del culmo. Al principio di luglio, quando tutte le femmine epigee sono ormai morte, cominciano a proliferare le femmine sotterranee e così seguitano sino all'autunno. Le neonate epigee possono dirigersi in basso verso il rizoma; quelle ipogee possono andare dal rizoma sulla parte aerea della pianta per compiere il loro sviluppo, e si fissano a preferenza sui giovani culmi dell'anno.

Durante la stagione estiva le larve fissate sulla parte aerea della pianta compiono, dopo quindici, venti giorni dalla nascita, la prima muta. Già in agosto si possono osservare in gran numero, sui culmi, maschi e femmine che hanno compiuto tutte le loro mute: i maschi cominciano ad uscire dai follicoli in cui si sviluppano e dopo aver fecondato le femmine, a quest'epoca ancora immature, muoiono, mentre le ultime rimangono sulla pianta, seguitando sempre a nutrirsi e ad accrescersi, sino alla primavera successiva.

Nell'inverno, oltre gli individui adulti d'ambo i sessi, si rinvencono numerosi sui culmi gli stadi giovanili maschili e femminili provenienti dalle ultime larve nate in autunno e che compiono lentamente il loro sviluppo, impiegando un tempo che non ho potuto ben precisare, ma che certamente è di maggior durata di quello impiegato dall'insetto a compiere tutte le sue mute in estate.

Chimica-fisica. — *Sullo stato dell'acido carbonico nel sangue:*  
 III, *Mobilità dello ione  $\text{HCO}_3'$  alla temperatura  $37^\circ\text{C}$ .* Nota di  
 G. QUAGLIARIELLO ed E. D'AGOSTINO, presentata dal Corrisp. FI-  
 LIPPO BOTTAZZI (<sup>1</sup>).

Nella nostra Nota precedente abbiamo studiato la mobilità dello ione  $\text{HCO}_3'$  alla temperatura  $18^\circ\text{C}$ .; ora, per le applicazioni dirette ai liquidi dell'organismo, ed in particolar modo al sangue, ci interessava estendere la ricerca anche alla temperatura  $37^\circ$ . Per tale nuova determinazione ci siamo senz'altro serviti di quello, fra i metodi, che la investigazione già fatta ci dimostrava il migliore. Il metodo consiste in ciò: che le misure di conduttività vengono praticate in acqua fortemente carbonica, a cui vengono progressivamente aggiunte quantità note di  $\text{Na OH}$ . Per tali misure occorre la massima precisione di titolo della soluzione di  $\text{Na OH}$  adoperata: bastano infatti errori minimi del titolo per causare errori rilevanti della mobilità dello ione. Occorre inoltre acqua distillata purissima, vaso ad elettrodi di grande capacità (circa 1 litro), ed elettrodi, abbastanza grandi, di platino non platinati, abbastanza ravvicinati fra loro per escludere l'uso delle fortissime resistenze.

Per la teoria ed il calcolo della influenza dell'idrolisi rimandiamo al nostro precedente lavoro (Nota II, loc. cit.).

La relazione fra la conduttività ed il contenuto molecolare di una soluzione di acido carbonico a  $37^\circ$  fu calcolata in base ai dati contenuti nella tabella 1.

1. *Conduttività specifiche di soluzioni di acido carbonico a  $37^\circ$ .*

(Conduttività specifica dell'acqua = 0,0675).

Moli di acido car- bonico per litro = $m$	Conduttività specifica trovata	La stessa diminuita della conduttività dell'acqua = $x$	$1000 \frac{x}{\sqrt{m}} = \mu \infty \sqrt{k}$
0,002668	0,041697	0,041622	0,314
0,005438	0,042405	0,042330	0,316
0,01108	0,043359	0,043284	0,312
0,02200	0,044717	0,044642	0,313
			media 0,314

(<sup>1</sup>) Nota I: cfr. questi Rendic. (5), vol. XXIII, 1° sem., fasc. 10, pag. 844, an. 1914;  
 e Nota II: cfr. questi Rendic. (5), vol. XXIV, 1° sem., fasc. 6°, pag. 638, an. 1915.

Abbiamo in conseguenza la relazione:

$$\kappa = 0.0314 \sqrt{m}$$

che ci servirà a calcolare la conduttività di una soluzione nota di acido carbonico alla temperatura 37° C.

La formola di correzione della conduttività specifica delle soluzioni  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Na OH}$  esaminate, chiamando, come nella nostra precedente Nota,  $m$  la concentrazione dell'acido carbonico libero,  $n$  la concentrazione della soda aggiunta e quindi anche la concentrazione del bicarbonato di sodio che si è formato,  $\kappa$  la conduttività specifica ricavata direttamente dalla misura,  $\kappa_2$  la conduttività specifica corretta, e adottando per  $k$  (costante di dissociazione dell'acido carbonico) lo stesso valore adottato per la temp. 18° nella nostra Nota precedente, e cioè 0,036 (<sup>1</sup>), — è la seguente:

$$\kappa_2 = \kappa - 0,0188 \cdot \frac{m}{n}.$$

Nella tabella 2<sup>a</sup> riportiamo i valori ottenuti e le relative correzioni.

2. *Conduttività di una soluzione 0,022 15 mol.  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , dopo aggiunte di quantità variabili di Na OH. Temperatura 37° C.*

$\kappa$  dell'acqua = 0,0375).

NaOH aggiunta moli per litro = $n$	Acido carbonico libero moli per litro = $m$	Conduttività trovata meno la condut- tività dell' acqua = $\kappa$	Conduttività corretta $\kappa_2 = \kappa - 0,0188 \frac{m}{n}$	Conduttività molecolare del bicarbonato $\mu = 1000 \frac{\kappa_2}{n}$
0,03694	0,02146	0,04901	0,04843	121,5
0,031385	0,02076	0,031704	0,031676	121,0
0,032770	0,01938	0,03337	0,03324	120,0
0,035532	0,01662	0,036550	0,036544	118,3
0,038260	0,01389	0,039659	0,039656	116,9
0,01099	0,01116	0,031270	0,031270	115,6

La conduttività molecolare limite del bicarbonato di sodio, mediante l'estrapolazione grafica, vien trovata eguale a **122,0**. Dai dati di Kohlrausch si rileva che la mobilità del sodioione a 37° è eguale a 63,8; perciò, sottraendo questo valore dal precedente

$$122,0 - 63,8 = 58,2,$$

avremo che la mobilità dello ione  $\text{HCO}_3'$  alla temperatura 37° è eguale a 58,2.

Questo è il valore che ci eravamo proposti di conoscere; la sua importanza circa la valutazione dello stato dell'acido carbonico del sangue sarà apprezzata nelle nostre Note successive.

(<sup>1</sup>) Le variazioni eventuali, anche assai forti, del valore assoluto di  $k$  influenzano solo assai poco il valore assoluto del termine di correzione; per tal motivo non ci siamo preoccupati del fatto che tale valore può essere alquanto diverso dal vero.

**Patologia.** — *Ricerche sperimentali sulle cause che determinano la refrattarietà nei trapianti.* I. *Trapianti di tumori e ipotesi atreptica* <sup>(1)</sup>. Nota di VITTORIO SCAFFIDI, presentata dal Corrispondente GINO GALEOTTI.

Sono note le ricerche di Ehrlich sui trapianti di tumori tra animali di specie affini, ricerche che hanno dato luogo alla ipotesi della atrepsia.

Ehrlich potè osservare che, se un tumore spontaneo del topo si innesta nel ratto, esso assume, in questo ultimo animale, un decorso e presenta caratteri di accrescimento, che differiscono profondamente dal decorso e dai caratteri di accrescimento che lo stesso tumore presenta nei trapianti nel topo.

Mentre difatti il carcinoma 5 dell'Istituto di Francoforte, adoperato da Ehrlich nelle sue ricerche, dà, nei trapianti del topo, quasi il 100 per 100 di casi positivi, cioè di attecchimento, e il trapianto si può ripetere per un numero infinito di volte senza che il tumore perda le sue proprietà biologiche e i suoi caratteri istologici, lo stesso tumore trapiantato nei ratti dà luogo, nei primi 5-8 giorni, allo sviluppo e allo accrescimento progressivo di un nodulo in corrispondenza del punto in cui è stata deposta la poltiglia del tumore; ma dopo tale periodo di tempo, esso comincia a regredire, e scompare del tutto nei 10 giorni consecutivi.

Se si prendono frammenti di questi noduli del sottocutaneo del ratto, nei primi 6-8 giorni consecutivi all'innesto, e si trapiantano in altri ratti, il tumore non attecchisce più: invece esso si riproduce se si innestano frammenti nei topi, nella specie animale cioè in cui il tumore si era spontaneamente sviluppato. Questo fatto si potrebbe provocare numerose volte, con successivi innesti del tumore del topo nel ratto, da questo di nuovo nel topo, quindi nel ratto; e così via si potrebbe riprodurre all'infinito questo passaggio del tumore a zig-zag nelle due specie animali: *Mus musculus* e *Mus decumanus*.

Ehrlich ammise che la impossibilità di trapiantare stabilmente nel ratto il tumore del topo dipendesse dalla assenza, nell'organismo del ratto, del materiale necessario, della sostanza indispensabile, che Ehrlich stesso chiama « sostanza X », alla nutrizione e allo sviluppo del tumore, sostanza che sarebbe invece presente nell'organismo del topo.

Questa ipotesi, come è noto, porta il nome di ipotesi della « atrepsia ».

(<sup>1</sup>) Dall'Istituto di patologia generale della R. Università di Palermo, diretto da V. Scaffidi.



Le ricerche che direttamente sono state compiute su tale questione, e che si possono riferire ad essa, sono numerosissime e non hanno portato ad una soluzione della interessante questione. Io mi limito quindi alla esposizione di ricerche sperimentali da me compiute e che si riferiscono direttamente alla questione della atrepsia.

In queste ricerche <sup>(1)</sup> sono stati adoperati un sarcoma e un carcinoma spontanei, del topo che nel laboratorio di Ehrlich si coltivavano da molti anni e portano rispettivamente la denominazione di carcinoma 5 e sarcoma 7.

Questi due tumori, nei trapianti successivi nel topo, danno circa il 100 per 100 di attecchimento, e quando furono iniziate le ricerche, erano stati trapiantati, per la conservazione del ceppo, numerose volte: e precisamente il carcinoma 5 si trovava alla 206<sup>a</sup> generazione, e il sarcoma 7 alla 307<sup>a</sup>.

Partendo dal concetto di Ehrlich — che l'innesto di un tumore originario di una determinata specie animale per attecchire in una specie animale diversa od affine, ha bisogno della presenza di una determinata « sostanza X » che si trova nella prima specie animale e non nella seconda — ho studiato il comportamento degli innesti dei tumori del topo nel ratto, aggiungendo al materiale di innesto la poltiglia di un organo del topo, cioè la « sostanza X ».

Furono così compiute 5 serie di ricerche, e cioè quattro col sarcoma 7 e una col carcinoma 5, che riassumo brevemente.

*Esperimento 1°.* — Si trapianta il sarcoma 7 in 8 ratti e in 8 topi. In questi ultimi il tumore si sviluppa benissimo: nei ratti si ha la produzione di un nodulo sottocutaneo, che dopo 7 giorni viene asportato, ridotto in poltiglia e innestato sottocute a 8 topi e a 6 ratti, senza la aggiunta di altri tessuti, e ad altri 6 ratti con l'aggiunta, nella poltiglia di innesto, di poltiglia di embrione di topo. Nei topi si ottiene lo sviluppo del tumore in 7 esemplari su 8; nei ratti si ha la formazione di un nodulo sottocutaneo identico, sia in quelli nei quali era stata inoculata la massa di innesto semplicemente, sia in quelli nei quali era stata trapiantata la massa di innesto con aggiunta di embrione di topo. Nel nodulo sottocutaneo sviluppatosi in questi due ultimi gruppi di ratti, più non esistono cellule del tumore originario, come risulta, sia dall'esame microscopico, sia dai trapianti fatti nel sottocutaneo del topo.

*Esperimento 2°.* — Il sarcoma 7 viene trapiantato contemporaneamente in 6 ratti e in 6 topi. In questi ultimi si ha lo sviluppo caratteristico del tumore: nei ratti lo sviluppo di noduli sottocutanei, che dopo 7 giorni vengono trapiantati a 8 topi e a 8 ratti. Ad altri 5 ratti si inocula la polti-

<sup>(1)</sup> Queste ricerche sono state in gran parte compiute nel R. Istituto di terapia sperimentale di Francoforte.

glia di milza di topo. Nei topi si ha lo sviluppo del tumore originario, in 5 esemplari su 8; nei ratti si ha lo sviluppo dei caratteristici noduli sottocutanei, che risultano privi di elementi neoplastici. In un ulteriore trapianto del tumore, prelevato dai topi di cui sopra, a due lotti di ratti, si hanno gli stessi risultati negativi, benchè nel secondo trapianto da ratto a ratto fosse stata aggiunta alla massa di innesto poltiglia di embrione di topo.

*Esperimento 3°.* — A 8 topi e a 8 ratti viene innestato contemporaneamente il sarcoma 7, senza l'aggiunta di poltiglia di organi di topo. Ad altri 8 ratti si innesta lo stesso tumore, con l'aggiunta di poltiglia di milza di topo. Nei topi si ha lo sviluppo del tumore in 6 esemplari su 8, nei ratti lo sviluppo dei noduli caratteristici, che dopo 6 giorni di accrescimento vengono trapiantati a 25 topi, in 12 dei quali si ha lo sviluppo del tumore. Contemporaneamente si trapianta lo stesso materiale in 28 ratti, in parte da solo, in parte con l'aggiunta di milza o di embrione di topo. In tutti si ottiene lo sviluppo di un nodulo sottocutaneo, nel quale però, all'esame istologico, non si rinvenivano elementi del tumore. I risultati del controllo biologico sono identici a quelli dell'esame istologico, giacchè, su 16 topi innestati con la poltiglia del nodulo sottocutaneo dei ratti, in nessuno si ebbe lo sviluppo del tumore originario.

*Esperimento 4°.* — Il sarcoma 7 viene innestato a 5 topi, nei quali si ha lo sviluppo del tumore, e a 14 ratti, in 12 dei quali si ottiene lo sviluppo del caratteristico nodulo sottocutaneo. La poltiglia di questi 12 noduli si trapianta in 8 topi, nei quali si ha lo sviluppo del tumore originario. Con la stessa poltiglia, senza la aggiunta di organi di topo, si innestano 8 ratti, nei quali si avvera lo sviluppo dei noduli sottocutanei, in cui più non esistono cellule del tumore. Ad una certa quantità della poltiglia di cui sopra si aggiunge poltiglia di embrione di topo e si innesta a 10 ratti: in alcuni di questi si ha lo sviluppo del nodulo sottocutaneo caratteristico, che, trapiantato in 8 topi, dà luogo allo sviluppo, in uno di essi, del tumore originario.

In questo caso quindi le cellule del sarcoma 7 hanno conservato la capacità di proliferare, dopo un doppio successivo passaggio nell'organismo del ratto.

*Esperimento 5°.* — Il carcinoma 5 del topo si innesta contemporaneamente in 8 topi, nei quali si ha la riproduzione del tumore; e in 12 ratti, nei quali si sviluppa il caratteristico nodulo sottocutaneo. Dopo 6 giorni, la poltiglia che si ottiene dalla triturazione del nodulo di ciascun ratto si innesta in 8 topi, in sei dei quali si ha lo sviluppo del tumore originario, e a 8 ratti, nei quali si ha la formazione del caratteristico nodulo sottocutaneo. Trasportati questi, dopo ridotti in poltiglia, in 4 topi, si ottiene lo sviluppo del tumore in uno di essi. Questo tumore, trasportato ancora in 10 topi, dà

risultati positivi in 9. L'esame istologico di un frammento del tumore mette in evidenza la struttura caratteristica del tumore originario.

La stessa poltiglia dei noduli del primo lotto di ratti trasportata in altri ratti, con l'aggiunta di poltiglia di embrione di topo, dà risultati negativi, sia all'esame istologico, sia negli ulteriori trapianti nei topi. Dopo il secondo trapianto diretto nel ratto, le cellule del tumore non si riscontrano più.

Questi risultati dimostrano :

1°) È possibile di trapiantare numerose volte un tumore di una determinata specie animale (topo), in una specie animale affine (ratto), e da questa nella prima, e così successivamente per numerosi trapianti a zig-zag, purchè gli innesti si facciano su numerosi esemplari e con materiale preso da individui nei quali si trovi in ottime condizioni di conservazione; giacchè le cellule del tumore, in questi continui passaggi a zig-zag attraverso organismi di specie diversa od affine alla specie portatrice del tumore, perdono parzialmente la capacità di accrescimento, ciò che determina una diminuzione della percentuale di attecchimento.

2°) Operando in tali condizioni ideali, è possibile eccezionalmente che il tumore persista ancora virulento, capace cioè di svilupparsi ancora nella specie animale in cui esso originariamente si è spontaneamente sviluppato e nella quale esistono le migliori condizioni per il suo accrescimento, anche dopo che è stato trasportato per due volte consecutive nell'organismo di una specie animale affine alla precedente, ma naturalmente refrattaria allo attecchimento del tumore stesso.

3°) Questo fatto, la persistenza cioè della capacità proliferativa delle cellule del tumore, dopo questo doppio passaggio in un organismo refrattario, si può avverare, sia che alla massa di innesto del tumore si aggiunga poltiglia di organi appartenenti alla specie animale da cui il tumore proviene (esperimento 4°), cioè la « sostanza X » voluta da Ehrlich, sia che questa sostanza non si aggiunga (esperimento 5°).

4°) Si deve quindi ritenere che, con ogni probabilità, la refrattarietà di una specie animale verso un tumore spontaneamente sviluppatosi in una specie animale diversa od affine non è determinata dalla assenza, nell'organismo, di una « sostanza X » necessaria allo sviluppo delle cellule neoplastiche, ma da altri fattori che determinano lo stato refrattario con un meccanismo affatto diverso da quello voluto dalla ipotesi atreptica.

**Mineralogia.** — *Cenni su alcuni minerali dei tufi di Isernia* (Campobasso) <sup>(1)</sup>. Nota di E. QUERCIGH, presentata dal Corrisp. E. ARTINI.

Anni or sono, il prof. Ferruccio Zambonini ebbe in dono dal prof. Carlo Viola alcuni campioncini del tufo giallo dei dintorni di Isernia contenenti dei minerali nitidamente cristallizzati.

Distratto da altre ricerche, il prof. Zambonini non potè mai occuparsi, come ne aveva in principio intenzione, del loro studio. Quando, qualche anno fa, cominciai ad iniziarmi nelle ricerche mineralogiche sotto la sua direzione nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Palermo, il prof. Zambonini mi affidò quel materiale per istudio, del che lo ringrazio nuovamente nell'accingermi a riassumere i risultati di quelle mie ricerche.

Dal tufo, che si presenta terroso, di color giallo chiaro, potei isolare dei netti cristallini di alcuni minerali; e benchè i dati che ho potuto stabilire, a causa della scarsezza del materiale disponibile, non sieno molti, pure, trattandosi di una regione mineralogicamente pochissimo conosciuta, credo non inutile il pubblicarli, se non altro per richiamare l'attenzione degli studiosi su un giacimento che sembra essere molto interessante.

I minerali rinvenuti sono: *sanidino*, *magnetite*, *olivina*, *augite nera e verde*, *biotite*, *anfibolo*.

Più importante, in questi campioni, appare subito il *sanidino*, che si presenta quasi sempre in frammenti di cristalli rotolati e molto di rado in cristalli più netti.

Le forme che in esso potei osservare sono le seguenti:  $\{001\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{130\}$ ,  $\{\bar{2}01\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ ,  $\{021\}$ .

Molto frequenti sono i geminati di Baveno col loro caratteristico aspetto; in essi,  $\{130\}$  è generalmente molto grande, e frequentissima è la  $\{021\}$  che si presenta in faccette abbastanza estese: questa forma è invece molto rara nei cristalli unici.

Questi sono, nella maggior parte dei casi, tabulari secondo  $\{010\}$ ; più raramente, invece, sono prismatici ed allungati secondo l'asse *c*.

Lo sviluppo delle varie forme è il solito: la  $\{130\}$  compare però sempre piccolissima, eccetto in alcuni cristalli nei quali presenta una faccia molto sviluppata, mentre le altre sono limitatissime; la  $\{\bar{1}11\}$  è sempre assai subordinata.

<sup>(1)</sup> Istituto di mineralogia della R. Università di Torino, diretto dal prof. Ferruccio Zambonini.



Sarebbe stato assai interessante di poter misurare esattamente alcuni cristalli di questo minerale per poterne determinare le costanti che, com'è noto, variano considerevolmente da località a località; ma ciò non fu possibile, perchè i pochi cristalli semplici un po' completi non danno esatte misure, essendo assai spesso le immagini o multiple o pallidissime. Ciò è tanto più deplorabile, in quanto le misure che ho potuto prendere dimostrano che le costanti di questo *sanidino* devono essere molto diverse da quelle degli altri giacimenti finora studiati.

Mi limiterò a riportare alcuni valori angolari ottenuti da un cristallino che ha dato le migliori misure:

$$\begin{aligned}(001):(010) &= 90^{\circ} 0' \\ (010):(130) &= 29\ 23 \\ (010):(110) &= 59\ 41 \\ (001):(\bar{2}01) &= 80\ 17 \\ (001):(130) &= 77\ 21 \\ (001):(110) &= 67\ 58 \\ (001):(1\bar{1}0) &= 68\ 0\end{aligned}$$

Confrontando questi valori con quelli ottenuti in generale per il sanidino di altre località, si può osservare come il minerale di Isernia si scosti, specialmente per quanto riguarda gli angoli  $(010):(110)$  e  $(001):(110)$ , dai valori più comunemente trovati.

Nel sanidino del Lazio, ad esempio, lo Strüver <sup>(1)</sup> trovò in tre cristalli i seguenti valori:

	(010):(110)	(001):(110)
I	59° 23'	—
II	59° 22' 50''	67° 42' 20''
III	59° 35'	—

mentre lo Zambonini, che studiò numerosi cristalli del minerale proveniente da varie località <sup>(2)</sup>, trovò i valori seguenti:

	(010):(110)	(001):(110)
Monte Cimino. . . . .	59° 28'	47° 46' (valori medi)
Quartuccio . . . . .	59 26	67 47 "
Tombe dei Nasoni . . .	59° 24' - 59° 34'	67° 44' 1/2 - 67° 51
Lazio . . . . .	59 29 - 59 33	67° 40 - 67° 47

<sup>(1)</sup> G. Strüever, *Studi sui minerali del Lazio*. Atti R. Accad. Lincei, Mem. della Classe di sc. fis. mat. e nat., 1876-77, serie III, vol. I, pag. 93.

<sup>(2)</sup> F. Zambonini, *Sul sanidino del monte Cimino (Viterbese)*, Rivista di min. e crist. ital., XX (1898), pag. 20; id., *Sul sanidino*, Rivista di min. e crist. ital., XXV, (1900), pag. 33.

Per ciò che riguarda gli angoli (010):(110) e (001):(130), il sanidino del tufo d'Isernia si avvicinerebbe a quello del lago di Laach studiato dal vom Rath <sup>(1)</sup>; ma per gli altri, invece, si allontana nettamente.

Volendo avere un'idea delle costanti che corrisponderebbero al cristallino di cui riportai le misure, scelsi come base del calcolo gli angoli:

$$(001):(\bar{2}01) = 80^{\circ} 17' ; (010):(110) = 59^{\circ} 41' ; (001):(110) = 67^{\circ} 59'$$

ed ottenni:

$$a:b:c = 0.64915:1:0.55154$$

$$\beta = 69^{\circ} 15' 42'' .$$

Questi valori che evidentemente non si possono considerare come definitivi sono caratteristici, come si può vedere dal confronto coi dati trovati per le altre località più importanti:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	
Laach	0.649250	1	0.551700	63° 54'	(Strüver)
Viterbese (blocchi)	0.655890	1	0.552868	63 54	(Zambonini)
" (trachiti)	0.656508	1	0.553588	63 57 10"	"
Lazio	0.656801	1	0.552392	63 59 5	"
Vesuvio	0.655046	1	0.552224	63 56	"
"	0.651843	1	0.552734	64 0 32	(Vom Rath)
"	0.6538	1	0.5526	64 7 30	(Strüver)
"	0.65509	1	0.55162	63 56	(P. Franco) <sup>(2)</sup>
"	0.654007	1	0.551682	63 55 55	(Kokscharow) <sup>(3)</sup>
Tombe dei Nasoni	0.656617	1	0.553223	63 57 30	(Zambonini)

Si può dunque arguire che, almeno per quanto appare dalle poche misure prese, il sanidino d'Isernia costituisca un tipo a sè, per il quale sarà opportuno di calcolare delle costanti speciali, quando si potrà disporre di più abbondante materiale.

Eseguita la prova microchimica per il sodio, ottenni risultato affermativo.

Tutti gli altri minerali rinvenuti in questi tufi sono piuttosto rari:

La *magnetite* è forse più rara di tutti gli altri e forma piccoli granulletti senza netta forma cristallina.

L'*olivina* si presenta in granuli arrotondati o in cristalli ancora abbastanza netti, di color giallo sporco, ora un po' allungati secondo *c*, ora tabulari secondo (010) con *c* ed *a* egualmente estesi.

<sup>(1)</sup> G. vom Rath, Pogg. Ann., 135 (1868), pp. 462 e 561.

<sup>(2)</sup> P. Franco, *Sulle costanti geometriche dell'ortoclasio del Vesuvio*. Giornale di min. del dott. F. Sansoni, Pavia, 1894.

<sup>(3)</sup> Kokscharow, *Materialien zur Mineralogie Russlands*, V, pag. 356.

Le forme osservate sono le solite  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{120\}$ ,  $\{021\}$  e, molto raramente, la  $\{101\}$ ; quest'ultima si presenta con faccette piccolissime.

Di *augite nera* si trovarono pochi cristallini che raramente raggiungono i 4 mm. nella direzione dell'asse  $z$ . Essi presentano le forme  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ ,  $\{021\}$ ,  $\{\bar{2}21\}$ ,  $\{111\}$ , delle quali le tre ultime sono rare e presenti soltanto con faccette molto piccole.

Una sezione secondo (010) presenta, al microscopio, debolissimo pleocroismo nel color verde-scuro; l'angolo di estinzione è abbastanza forte:

$$c:c = 50^\circ \frac{1}{2}.$$

I cristalli di *augite nera* sono per lo più corrosi, e le facce di  $\{111\}$  presentano una striatura parallela a  $[001:110]$ .

Ho trovato anche tre cristallini di un'*augite* di color verde cupo, che sono tabulari secondo (010) e presentano la forma  $\{010\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ ; la  $\{100\}$  è estremamente sottile.

Una sezione secondo (010) presenta pleocroismo debolissimo con sfumature nel verde giallastro; l'angolo di estinzione è molto vicino a quello dell'*augite nera*:

$$c:c = 50^\circ.$$

L'estinzione di queste *augiti* si avvicina a quella dei cristalli del monte Somma <sup>(1)</sup>.

La *biotite* si presenta in cristallini tabulari secondo (001), a contorno nettamente esagonale; al microscopio le laminette di sfaldatura secondo (001) si presentano otticamente negative, decisamente biassiche con forte dispersione degli assi ottici  $\rho > v$ . Il piano degli assi ottici è parallelo a  $\{010\}$ .

Il più interessante minerale di questi tufi, benchè sia il più raro, è l'*anfibolo nero*.

Esso si presenta in piccoli cristallini sempre allungati secondo l'asse  $c$ , i quali raggiungono in questa direzione anche i 5 mm.; sono aghiformi, ovvero maggiormente estesi nella direzione di  $b$ .

Essi presentano le seguenti forme:  $\{010\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{131\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ ,  $\{021\}$ , le quali formano le tre combinazioni:

- |    |  |
|----|--|
| 1) | $\{010\}, \{100\}, \{001\}, \{110\}, \{\bar{1}11\}$          |
| 2) | $\{010\}, \{100\}, \{001\}, \{110\}, \{\bar{1}11\}, \{131\}$ |
| 3) | $\{010\}, \{100\}, \{001\}, \{110\}, \{021\}$ .              |

In alcuni cristalli,  $\{010\}$  e  $\{100\}$  sono sottilissimi; in altri, invece, più grandi, specialmente  $\{100\}$ ;  $\{100\}$  ha quasi sempre le sue facce di dimensioni molto diverse.

<sup>(1)</sup> F. Zambonini, *Mineralogia vesuviana*. Memorie R. Accad. sc. fis. e mat., Napoli, 1910, pag. 149.

Nei cristalli delle combinazioni 1 e 2), la  $\{001\}$  è sempre piccolissima, mentre essa è più estesa nella combinazione 3); la  $\{\bar{1}11\}$  ha facce abbastanza grandi, ma quasi sempre disuguali.

Nei cristalli in cui si rinvenne  $\{021\}$ , questa è abbastanza grande; ma in generale ha a ciascun estremo il 2 una faccia grande ed una piccolissima, quasi ridotta ad un punto.

I cristalli di anfibolo nero fanno in generale misure molto precise.

Le anomalie geometriche, constatate in altre località, sono, in alcuni di questi cristalli, assai più forti di quanto generalmente fu osservato in questo minerale, come risulta dalle misure eseguite su un cristallino terminato a tutte e due le estremità di 2, e che credo non inutile il riportare qui:

$$\begin{aligned}(100):(1\bar{1}0) &= 28^{\circ} 24' \\ (100):(110) &= 27 \ 15 \frac{1}{2} \\ (\bar{1}00):(\bar{1}10) &= 28 \ 26 \\ (\bar{1}00):(\bar{1}\bar{1}0) &= 27 \ 10 \\ (010):(110) &= 62 \ 21 \frac{1}{2} \\ (010):(\bar{1}10) &= 62 \ 04 \\ (0\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}0) &= 62 \ 09 \\ (0\bar{1}0):(\bar{1}10) &= 62 \ 10\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) &= 31 \ 29 \frac{1}{2} \\ (11\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) &= 31 \ 43 \frac{1}{2} \\ (010):(\bar{1}\bar{1}1) &= 74 \ 23 \frac{1}{2} \\ (0\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}1) &= 74 \ 11 \\ (010):(11\bar{1}) &= 74 \ 03 \frac{1}{2} \\ (0\bar{1}0):(1\bar{1}\bar{1}) &= 74 \ 09\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(11\bar{1}):(110) &= 69 \ 16 \\ (1\bar{1}0):(1\bar{1}\bar{1}) &= 68 \ 59 \frac{1}{2}\end{aligned}$$

Come si vede bene, tutte le zone sono molto disturbate, e più di tutte la zona  $[001]$ : gli angoli che dovrebbero essere uguali, differiscono persino di più di un grado. Nelle altre zone le differenze sono minori, ma si hanno sempre differenze considerevoli fra gli angoli omologhi.

Ma con questi cristalli si avvicinano a quelli dei Cappuccini di Albano e sfiam (vedi Zambonini <sup>1</sup>), come pure a quelli dei blocchi rigettati dal

<sup>1</sup> Zambonini, *Amphibol con Cappuccini di Albano*, Zeitschr. f. Kryst., XXXVII (1903), 369.



Vesuvio nell'eruzione del 1906 <sup>(1)</sup> descritti dallo stesso prof. Zambonini anche nella sua *Mineralogia vesuviana*.

Non rari si presentano dei cristalli geminati secondo {100} e essi hanno generalmente {110} dominante, mentre {100} e {010} sono molto poco; {111} è abbastanza estesa.

Le misure eseguite su alcuni cristalli sono raccolte nella seguente tabella I:

TABELLA I ( $a:b:c=0.5465:1:0.2943$ )

Angoli	Numeri delle misure	Valori trovati		Valori calcolati	Differenze
		Limiti	Medie		
(010:110)	4	62° 4' — 62° 21' 1/2	62° 11'	62° 12' 1/2	— 1' 1/2
{100:110}	2	27 10 — 28 20	27 4"	27 47"	+ 3 6"
*{110:110}	4	55 27 1/2 — 55 39 1/2	55 35 10"	—	—
*{001:110}	6	76 16 — 76 38 1/2	76 27 10"	—	—
*{010:111}	4	74 3 1/2 — 74 23 1/2	74 11 40"	—	—
{111:111}	2	31 29 1/2 — 31 43 1/2	31 36 1/2	31 36 1/2	— 0 "
{010:131}	2	49 40 1/2 — 49 49	49 45	49 39 1/2	+ 5 1/2
{131:131}	1	80 34 1/2	80 34 1/2	80 40 1/2	— 6 0"
{131:111}	2	24 29 1/2 — 24 34 1/2	24 32	24 32	0 0
{001:111}	2	34 28 1/2 — 34 50	34 39	34 36 1/2	+ 2 1/2
{111:110}	3	68 47 — 68 59 1/2	68 54	68 54 1/2	— 0 1/2
{001:021}	1	29 34	29 34	29 35	— 1 0

Dai valori ottenuti, dato che essi si allontanano sensibilmente da quelli trovati per altro giacimento, mi sembrò giustificato il calcolare le costanti per questo giacimento.

Esse sarebbero:

$$a:b:c = 0.5465:1:0.2943$$

$$\beta = 74^\circ 41'.$$

Di questi valori, l'angolo  $\beta$ , come pure  $\rho$ , si avvicinano a quelli trovati dallo Zambonini in un ambolite nero dei blocchi ingettati dal Vesuvio nel 1906, mentre  $a$  se ne differenzia alquanto; egli calcolò infatti, per quei cristalli,

$$a:b:c = 0.5502:1:0.2942$$

$$\beta = 74^\circ 40'$$

Maggiormente si scostano dalle costanti che servono per il minerale d'Isernia, quelle trovate dal prof. Zambonini per i cristalli di Albano e dall'Arzruni per quelli di Ponza <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> F. Zambonini, *Notizie mineralogiche sull'eruzione del Vesuvio dell'aprile 1906*. Atti R. Accad. sc. fis. e mat. Napoli [2<sup>a</sup>], 16, 1906, n. 8, pag. 24.

<sup>(2)</sup> Arzruni, *Ästhetisch-optische Untersuchungen an sublimiertem Titanit und Amphibol*, Zeitschr. f. Kryst. VIII, 1884, 296.

## PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono, e fa particolare menzione di quelle inviate dal Socio TARAMELLI e dai Corrispondenti LUSTIG, PASCAL, SILVESTRI.

Lo stesso SEGRETARIO richiama inoltre l'attenzione della Classe su di una serie di importanti pubblicazioni del prof. A. BÉGUINOT, che trattano della vegetazione nelle nostre Colonie e specialmente in Libia; e su due volumi della Specola Vaticana, di cui uno forma il vol. I del *Catalogo astrografico 1900. 0*, e l'altro contiene il *Nuovo Catalogo di stelle colorate* di F. KRÜGER.

Il Socio DINI presenta alla Classe il II volume delle Opere di LUIGI CREMONA; il primo è già stato da tempo pubblicato, e presto, si spera, apparirà il III ed ultimo. Il Socio DINI ricorda, fra le 46 Memorie dell'illustre geometra, le più importanti.

Il Socio GRASSI offre, a nome del Socio BRIOSI, due volumi degli *Atti* dell'Istituto botanico della R. Università di Pavia, diretti dal Socio predetto, i quali completano la collezione posseduta dall'Accademia degli *Atti* stessi.

## RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio VOLTERRA, a nome anche del Socio BLASERNA, legge una Relazione fatta con la collaborazione del prof. VACCA, sulla Memoria del prof. NICITA: *Il metodo aritmetico nel caso irriducibile dell'equazione di terzo grado*. La Relazione conclude col proporre l'invio di un ringraziamento all'autore per la sua comunicazione; e le conclusioni della Commissione, messe ai voti dal Presidente, risultano approvate dalla Classe.

## PERSONALE ACCADEMICO

Il PRESIDENTE dà il triste annunzio della morte del Socio nazionale prof. sen. EMANUELE FERGOLA, mancato ai vivi il 5 aprile 1915; faceva parte il defunto dell'Accademia per l'*Astronomia*, sino dal 6 gennaio 1884.

Il Segretario MILLOSEVICH legge la seguente Commemorazione del Socio straniero ARTURO VON AUWERS.

ARTURO VON AUWERS spegnevasi il 24 gennaio 1915 a Berlino nel suo settantaottesimo anno di vita, poichè era nato a Gottinga il 12 settembre 1838.

L'attività scientifica del nostro socio straniero per la sezione d'astronomia si svolse, nella parte sua culminante, in un tempo nel quale l'astronomia di misura visuale tendeva a raggiungere un alto grado di precisione, sia perchè i classici strumenti dell'astronomia di posizione, cerchi meridiani, eliometri, ecc. ecc., uscivano dalle officine sommamente perfezionati in confronto dei tipi omonimi antiquati, sia perchè i metodi di discussione ricevevano una raffinatezza che in un passato remoto sarebbe parsa soverchia. D'altra parte, quando la fotografia celeste assurse a precisioni dapprima insperate e diventò lo strumento principe non solo dell'astro-fisica, ma anche dell'astronomia classica, Arturo Auwers stava ultimando le squisite sue elaborazioni di astronomia di osservazione visuale e di misura. L'astro-fisica moderna, per gli argomenti che tratta e per gli alti fini che si propone, apre mondi nuovi di disquisizioni filosofiche, alle quali, come osserva Seeliger (*A. N.* 4788), non era inclinato il talento eminentemente tecnico di Arturo Auwers. Questo grande elaboratore di numeri, che erano il risultato di atti di osservazione, seppe da questi offrire risultati di capitale importanza, specialmente in due altissimi problemi astronomici, la direzione del moto del sistema solare nello spazio e i moti propri angolari delle stelle lucenti. Al tempo della sua piena energia, la parallasse solare — che i passaggi di Venere sul sole, occorsi nel secolo XVIII, avevano lasciata incerta per un quarantacinquesimo circa del suo valore, e sulla quale in ogni modo i risultati di quelli non permettevano una irreprensibile discussione — interessava vivamente, e ciò per l'importanza che ha quella costante, non tanto nella traduzione chilometrica delle dimensioni del sistema, quanto in alte questioni di meccanica celeste.

Auwers s'interessò vivamente dei passaggi del 1874 e del 1882; e del frutto della sua opera, e di organizzatore e di efficacissimo cooperatore, diremo fra breve qualche parola.

Auwers, fino dalla prima età, sentì una decisa vocazione per l'astronomia.

Compiuti gli studi universitari a Gottinga e a Königsberga, appena ventenne entrò, in qualità d'assistente, nell'Osservatorio di Königsberga, e qui conseguiva la laurea nel 1862.

Dopo essere stato volontario a Gotha. in quel piccolo Osservatorio divenuto celebre nel nome di Hansen, nel 1866 entrava all'Accademia delle scienze di Berlino in qualità di socio e di astronomo; in tale posizione si può dire esser Auwers rimasto l'intera vita.

I mezzi d'osservazione, che a lui occorsero, quando quelli di proprietà dell'Accademia non gli erano bastevoli, utilizzò egli all'Osservatorio universitario, mentre poi, nelle condizioni favorevolissime nelle quali trovavasi, poté, sotto gli auspicii dell'Accademia, organizzare spedizioni scientifiche a scopo astronomico, ed essere ad un tempo l'anima della Società astronomica tedesca, dalla quale emersero imprese collettive, di cui egli fu uno degli ispiratori, quando non ne abbia preso attivissima parte.

E qui spontaneo presentasi il ricordo del Catalogo stellare fra  $14^{\circ}50'$  e  $20^{\circ}10'$  (1855.0), frutto delle sue assidue osservazioni fra il 1869 e il 1874. Sono quasi 10000 stelle osservate in blocco almeno due volte e ridotte a Catalogo per il 1875.0 con una elaborazione così minuziosa e così coscienziosa da costituire un vero monumento di astronomia stellare, specialmente nella disamina e nella ricerca di moti propri. Ricordo come ne parlasse con ammirazione il nostro Schiaparelli.

Essendosi esplicita l'attività del nostro collega in alcune imprese scientifiche di eccezionale importanza, di una delle quali facemmo or ora appena un cenno, io non debbo abusare della vostra cortesia elencando le numerosissime osservazioni occasionali da lui compiute, specialmente all'equatoriale, di posizioni di comete e di pianetini, oppure di passaggi di Mercurio, di eclissi luni-solari e di occultazioni, e neppure di qualche conteggio d'orbite; cose tutte che rientrano in linea secondaria di fronte ad alcuni grandi lavori, di cui dobbiamo doverosamente far cenno; del resto, a giudicare dell'attività di lui in questi campi di lavoro abituale, gioverà consultare il periodico *Astronomische Nachrichten* in un ampio intervallo di tempo fra il 1854, quando, di sedici anni, a Gottinga trovava la nebula, che oggi porta il numero 6503 del Catalogo generale di Dreyer, nebula sfuggita ai due grandi esploratori del cielo Guglielmo e Giovanni Herschel, e il 1910 ne' suoi ultimi raffronti fra i Cataloghi della Società astronomica tedesca.

Era noto, fino dalle osservazioni meridiane di Bradley, il grande moto proprio angolare di Sirio, così che dai tempi di Tolomeo a noi l'astro si è spostato a sud di quasi quattro diametri e mezzo solari e di oltre un raggio solare ad ovest. Devesi al grande Bessel la scoperta, intorno al 1844, che Sirio, in un periodo di circa mezzo secolo, descrive un'orbita di carattere ovale, e a Bessel devesi pure la divinazione dell'esistenza del noto satellite oscuro, che Alvan Clark scopriva in America il 31 gennaio 1862 (*A. N.* 1353). Auwers imprese un formidabile lavoro di discussione delle osservazioni meridiane di Sirio, col proposito di porre in luce la legge di variazione del



moto proprio relativo della stella, per pervenire al moto assoluto e di Sirio e del satellite, le osservazioni del quale, sempre difficili e richiedenti notevoli mezzi ottici, hanno periodi di discontinuità quando il satellite percorre gli archi intorno al periastro. L'orbita relativa del satellite intorno a Sirio, e, data la conoscenza della parallasse di questo, le masse dei due astri in funzione della massa del sole, erano il fine ultimo delle reiterate ricerche in un periodo di lavoro su un intervallo di quasi un trentennio. È opportuno di ricordare che la scoperta visuale del satellite di Sirio precedette la pubblicazione delle prime grandi ricerche di Auwers; ma queste erano venute a conclusioni che l'atto osservativo pienamente confermò.

A Bessel non isfuggirono le irregolarità del moto proprio di Procione, e divinò l'esistenza d'un satellite anche per questa stella. Auwers pubblicava nel n. 1371 del giornale *Astronomische Nachrichten* la classica sua Nota *Ueber die Eigenbewegung des Procyon*, nella quale discute le osservazioni meridiane di Procione su un periodo d'oltre un secolo e assegna gli elementi orbitali del satellite. Trentaquattro anni dopo il lavoro di Auwers, l'astronomo Schaeberle scopriva il debole satellite di Procione all'Osservatorio di Lick il 14 novembre 1896. I risultati teorici di Auwers collocavano l'astro, per questa data, in angolo di posizione  $283^\circ$ ; l'osservazione lo accertò in circa  $318^\circ$  (A. N. 3390).

Lo studio dei moti propri delle stelle richiede inesorabilmente posizioni stellari a tempi diversi; ed il moto proprio tanto più accuratamente verrà conosciuto quanto più esatte saranno le posizioni. più ampî i fratempi e rigorose le costanti dei piani mobili di riferimento.

Oggidi la fotografia celeste permette misure così rigorose che gl'intervalli di tempo possono essere ridotti con risultati pur sempre soddisfacenti; ma non era così ancor trent'anni or sono; e però Auwers concepì e condusse a termine l'immane lavoro della nuova riduzione delle osservazioni, per la massima parte stellari, che Giacomo Bradley fece fra il 1750 e il 1762 a Greenwich. L'insigne opera è divisa in tre grandi volumi. Il 2° volume, primo uscito in ordine di tempo, contiene l'integra riduzione delle osservazioni di Bradley allo strumento del passaggi e al così detto nuovo quadrante; la discussione deriva dallo studio diretto dei manoscritti di Greenwich. Il 3° volume, che è quello che contiene il finale risultato dello studio, ha il celebre catalogo ridotto a nuovo e riferito al 1755.0 coi moti propri angolari in  $\alpha$  e  $\delta$ , che sono derivati dai confronti colle recenti osservazioni delle medesime stelle, fatte a Greenwich e a Berlino. Come si sa, le stelle sono circa 3300.

Nessun astronomo trovavasi, 40 anni or sono, nella felice condizione scientifica di elaborare un catalogo fondamentale di stelle lucenti, come trovavasi, per la sua somma competenza, Arturo Auwers. Di qui una serie di

preziose pubblicazioni, che videro la luce in tempi diversi, o sotto gli auspici della Società astronomica tedesca (Pubbl. XIV-XVII) e nel giornale *Astronomische Nachrichten* (2890-91; 3431-32; 3927-29; 4019-20). Il risultato finale è il così detto « Neuer Fundamentalkatalog des Berliner astronomischen Jahrbuch » che è la pubblicazione n. 33 dell'Ufficio di calcolo di Berlino. Le stelle fondamentali del Catalogo sono 905, coll'aggiunta di 20 polari boreali sopra  $80^\circ$  e 10 polari australi sopra  $-80^\circ$ .

Il passaggio di Venere sul disco del sole nel 1874 non era osservabile in Europa; quello del 1882 era visibile in Europa solo nella prima parte del fenomeno. Una Commissione di astronomi tedeschi, sotto gli auspici dell'Accademia di Berlino, organizzò le due grandi spedizioni tedesche. Arturo Auwers fu l'anima delle imprese. Ai mezzi economici, all'equipaggiamento di personale e di strumenti, alle istruzioni tecniche nell'uso specialmente dell'eliometro, e, per il passaggio del 1874, ai procedimenti fotografici, ai programmi d'osservazione, alla scelta delle stazioni più opportune, a tutto egli sapientemente provvide: e tutto giustificò pubblicando un'opera colossale in sei grandi volumi, fra il 1874 e il 1898. Cinque furono le missioni scientifiche tedesche nel 1874, con stazione a Tschifu, all'isola Kerguelen, all'isola Auckland, all'isola Mauritius e ad Ispahan. Quattro furono le missioni nel 1882, con stazione ad Hartford, ad Aiken, a Bahia Blanca e a Punta Arenas: in quest'ultima si recò Auwers stesso. Nell'occasione del passaggio del 1874 egli osservò le uscite di Venere dal sole a Luxor in Egitto,

Oggi noi sappiamo che la parallasse orizzontale equatoriale del sole all'unità di distanza è  $8''.80$ , ed è difficile che questa costante sia in errore per la millesima parte del suo valore. Il risultato conseguito dalla profonda discussione, fatta da Auwers sulle osservazioni e misure riportate dalle missioni tedesche, è intorno a  $8''.88$ , tutto quanto di meglio il metodo e l'astro potessero dare. Forse Auwers avrà sperato un risultato che dal vero si discostasse di meno; ma nelle scienze sperimentali e di osservazione la verità nei valori delle costanti si raggiunge (e sempre soltanto in alta approssimazione), come direbbesi, a tappe. Nelle arti e nelle lettere, il monumento può riuscire di getto, e il creatore passa immortale attraverso i secoli; nei nostri studi il caso è ben più raro: in essi, collo scorrer del tempo, il nome e l'opera dello scienziato rimangono in quanto la storia analizzi il valore degli strati che si sovrapposero per elevare l'edificio.

Il valore angolare del diametro del sole e la figura del disco, così in istretta ragione colle misure eliometriche durante i passaggi, interessarono naturalmente il nostro astronomo; di qui un profondo studio sul valore di quella costante, il quale studio ci rese certi essere circolare la figura del

disco, o, per lo meno, aberrante dal cerchio di quantità dell'ordine degli errori d'osservazione, mentre ricerche affette da errori sistematici avevano lasciato pensare che il diametro così detto fotosferico potesse subire variazioni, funzione della innegabile diversa attività fisica del sole in cieli abbastanza bene accertati. Alla media distanza della terra dal sole, la costante fissata da Auwers per il diametro solare, oggi accettata dalla scienza, è  $1919''.26$ , il che importa, per questo,  $109,05$  diametri equatoriali terrestri, usando il valore di  $17''.6$  per il doppio della parallasse solare.

Seeliger, nel necrologio di Auwers in *A. N.* n. 4788, ci insegna aver Arturo Auwers intrapreso un viaggio al Capo per osservare col suo amico David Gill il pianetino Vittoria per una determinazione della parallasse solare. L'amicizia che legava questi due insigni astronomi deve aver trovato cemento in simiglianza di attitudini e di gusti scientifici: ambedue tecnici ed organizzatori ammirabili in imprese collettive, alle quali contribuivano con un colossale loro lavoro personale; coscienziosi e pazienti celsatori su numeri derivati da osservazioni e misure; autorevolissimi nella loro patria e all'estero per plebiscito conforme fra gli astronomi. In questo, forse, si differenziano i nostri due illustri colleghi, oggi entrambi defunti: che ad Auwers le immature condizioni tecniche della fotografia astronomica nel passaggio di Venere del 1874 influirono perchè egli non seguisse (come seguì e ne approfittò a vantaggio della scienza David Gill) i grandi progressi di quella; ma, tirate le somme, sono ambedue veri benefattori dell'astronomia tecnica e pratica dell'ultimo quarantennio.

E. M.

---







## OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA

*presentate nella seduta dell' 11 aprile 1915.*

- Annali del Laboratorio chimico centrale delle gabelle; vol. VI e VII. Roma, 1912. 8°.
- Atti dell'Istituto botanico dell'Università di Pavia. II. ser., vol. 11, 13. Milano, 1908-1913.
- BÉGUINOT A. — Secondo contributo alla flora di Rodi. (Estratto dalle « Memorie della R. Acc. di scienze di Modena », ser. III, vol. XII). Modena, 1914, 8°.
- BÉGUINOT A. — Quarto contributo alla flora della Libia. (Estr. dagli « Annali di botanica », vol. XIII). Roma, 1914. 8°.
- BÉGUINOT A. — Terzo contributo alla flora della Libia. (Estr. dagli « Annali di botanica », vol. XII). Roma, 1913. 8°.
- BÉGUINOT A. — Schedae ad floram Libycam exsiccatam; fasc. I. Padova, 1915. 8°.
- BÉGUINOT A. — Contribuzione alla flora di Rodi e di Stampalia. (« Estr. dagli Atti del R. Istituto veneto di scienze », tom. LXXII. p° 2°). Venezia, 1912. 8°.
- BÉGUINOT A. — Specie nuove o rare per la flora della Libia. Padova, 1912. 8°.
- BÉGUINOT A. — Missione scientifica Stefanini-Paoli nella Somalia meridionale (1913). Frutti e semi della formazione delle Mangrovie raccolti lungo la costa somala. (Estr. dal « Boll. della Reale Società geografica », 1915). Roma, 1915. 8°.
- BÉGUINOT A. — Le *Romulea* sin qui note per la flora della Tripolitania e Cirenaica. (Estr. dal « Bollettino della Società botanica italiana », 1912). Firenze, 1912. 8°.
- BÉGUINOT A. — Intorno ad alcune *Ononis* della Tripolitania e Cirenaica. (Estr. dal « Bull. della Società botanica italiana », 1912). Firenze, 1912. 8°.
- BÉGUINOT A. — La flora, il paesaggio botanico e le piante utili della Tripolitania e Cirenaica. Padova, 1912. 8°.
- BÉGUINOT A. — La flora e la vita delle piante nella Libia litoranea ed interna. (Estr. dagli « Atti della Società italiana per il progresso delle Scienze », 1912). Roma, 1913. 8°.
- BEZZI M. — Ditteri raccolti nella Somalia italiana meridionale. (Estr. dal « Redia » vol. X). Firenze, 1914. 8°.
- BROWN E. H. — Cholera and its treatment by preventive inoculation in the Barbhanga Jail. (Repr. from the « Indian Medical Gazette », vol. XXXI. s. I. 1896. 8°.
- Catalogo astrografico 1900. 0 - Sezione Vaticana Decl. da  $+ 55^{\circ}$  a  $+ 65^{\circ}$  sopra fotografie eseguite e misurate all'Osservatorio Vaticano e calcolate all'Osservatorio di Oxford. Vol. I. Coordinate rettilinee e diametri di immagini stellari su lastre il cui centro è in declinazione  $+ 64^{\circ}$ . Roma, 1914. 4°.
- CREMONA L. — Opere matematiche: tomo II. Milano, 1915. 8°.
- DE FILIPPI F. — Spedizione asiatica De Filippi. Rendiconto finanziario al 28 febbraio 1915. (Estr. dal « Bollettino della R. Società geografica » 1915). Roma, 1915. 8°.
- EFFICE C. — Dal noto all'ignoto: saggio sui terremoti. Bari, 1915. 8°.
- HAFFKINE W. M. — Note on the methods of mitigating the death rate from cholera. Simla, 1910, f. v.
- HAFFKINE W. M. — Protective inoculation against cholera. Calcutta, 1913. 8°.
- HAFFKINE W. M. — On prophylactic inoculation against plague and pneumonia. Calcutta, 1914. 8°.

- HAFFKINE W. M. — Les inoculations anti-  
pesteuses. (Extr. du « Bull. de l'Institut  
Pasteur, tom. IV). Paris, 1906. 8°.
- HAFFKINE W. M. — Les vaccinations anti-  
cholériques aux Indes. (Extr. du « Bul-  
letin de l'Institut Pasteur », t. IV).  
Paris, 1906. 8°.
- HAFFKINE W. M. — La vaccination contre  
le choléra, la peste bubonique et la  
fièvre typhoïde et les expériences de  
bactério-thérapie. Notes bibliographi-  
ques. Calcutta, 1909. 8°.
- KRÜGER F. — Neuer Katalog farbiger  
Sterne zwischen dem Nordpol und 23  
Grad südlicher Deklination. (Specola  
Astronomica Vaticana, VII). Wien,  
1914. 4°.
- LONGO B. — L'Orto e l'Istituto botanico  
della R. Università di Siena. Siena,  
1915. 8°.
- MARCHESE DE' LUNA G. — Corpuscoli del  
pus o nuclei cellulari? (Estr. dalla  
« Gazzetta medica di Roma », 1915).  
Trascati, 1915. 8°.
- MARCHESE DE' LUNA G. — Per la cal-  
colazione della capacità lavorativa in  
tema d'infortunio sul lavoro. (Estr. dal  
« Cesalpino », an. X). Arezzo, 1914. 8°.
- MARCHESE DE' LUNA G. — La simulazione  
in tema d'infortuni sul lavoro. (Estr.  
dalla « Rivista medica », an. XXIII).  
Milano, 1915. 8°.
- PACCHIONI A. — Il gas acqua carburato.  
Osservazioni e note statistiche sulla  
sua fabbricazione. (Estr. dal « Bollet-  
tino della Assoc. ital. delle industrie  
del gas », an. IV). Roma, 1915. 8°.
- PASCAL A. — L'apparecchio polisettore di  
Tommaso Ceva e una lettera inedita  
di Guido Grandi. (Estr. dai « Rendi-  
conti del R. Istituto lomb. di scienze »,  
vol. XLVIII). Pavia, 1915. 8°.
- PASCAL E. — Sui determinanti Gobbi e  
Matrici. (Estr. dai « Rend. della R.  
Accademia delle scienze di Napoli »,  
vol. XXI). Napoli, 1915. 8°.
- PASCAL A. — Sui determinati ottenuti da  
un altro: operando una medesima tra-  
sformazione lineale sugli elementi di  
una o più colonne. (Estr. dal « Gior-  
nale di matematica di Battaglini »,  
vol. I, III). Palermo, 1915. 8°.
- Ricerche di Biologia dedicate al prof. Ales-  
sandro Lustig nel 25° anno d'insegna-  
mento universitario. Firenze, 1915. 8°.
- SILVESTRI F. — Contributo alla conoscenza  
degli insetti dell'olivo dell'Eritrea  
e dell'Africa meridionale. (Estr. dal  
« Boll. del Laboratorio di zoologia  
generale e agraria della R. Scuola  
superiore d'agricoltura in Portici »,  
vol. IX). Portici, 1915. 8°.
- TARAMELLI T. — Sul significato geologico  
del canale di Leme nell'Istria. (Estr.  
dai « Rendiconti del R. Istituto lomb.  
di scienze », vol. XLVIII). Pavia, 1915.  
8°.
- VACCARI A. — Specie nuove o rare per la  
flora della Libia. Padova, 1912. 8°.
- VACCARI A. — Contribuzione alla flora di  
Rodi e di Stampalia. (Estr. dagli « Atti  
del R. Istituto veneto di scienze »,  
t. LXXII. p. 2°).
- VACCARI A. — Schedae ad floram Libycam  
exsiccatam: fasc. I. Padova, 1915. 8°.
- VACCARI A. — Terzo contributo alla flora  
della Libia. (Estr. dagli « Annali di  
botanica », vol. XII). Roma, 1913. 8°.
- VACCARI A. — Quarto contributo alla flora  
della Libia. (Estr. dagli « Annali di  
botanica », vol. XIII). Roma, 1914.  
8°.
- VACCARI A. — Secondo contributo alla flora  
di Rodi. (Estr. dalle « Memorie della  
R. Accademia di scienze di Modena »,  
ser. III, vol. XII). Modena, 1914. 8°.